

**ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE DES
3,4-(R,R)-BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)PYRROLIDINS
UND IHRE VERWENDUNG IN DER
HOMOGENEN UND HETEROGENEN
ASYMMETRISCHEN KATALYSE**

ELKE KINZEL

1985

*Diss
München*

Übergangsmetallkomplexe des
3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidins
und ihre Verwendung in der
homogenen und heterogenen
asymmetrischen Katalyse

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Elke Kinzel

aus
München

1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Wolfgang Beck
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Dezember 1985

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1982
bis Mai 1985 am Institut für Anorganische Chemie der
Ludwig-Maximilians-Universität München unter der
Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck und

Herrn Dr. Ulrich Nagel

durchgeführt. Meinen verehrten Lehrern danke ich vielfach
für ihr stetes Interesse am Fortgang der Arbeit, das sie
in vielen anregenden Diskussionen und wertvollen Rat-
schlägen bekundeten, sowie für die mir entgegengebrachte
wohlwollende Unterstützung.

Der Degussa AG, Hanau, bin ich für die dreijährige
finanzielle Unterstützung zu besonderem Dank verpflichtet.

M e i n e n E l t e r n

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Vorwort	1
Allgemeiner Teil	6
1. Asymmetrische homogene Hydrierungen von Acrylsäure-derivaten	6
1.1. Einleitung und Literaturübersicht	6
1.2. 3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin und N-Derivate	10
1.2.1. Synthese des 3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidins	10
1.2.2. Röntgenstrukturanalyse des 3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidins	12
1.2.3. Derivate des 3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin	14
1.3. Rhodium(I)-Komplexe	18
1.3.1. Kernresonanzspektren der Rhodium-Komplexe	18
1.3.2. Reaktion mit Wasserstoff	21
1.4. Asymmetrische Hydrierungen unter Verwendung der in Kap. 1.3. dargestellten Komplex-Katalysatoren	22
1.4.1. Hydrierungen in Methanol	22
1.4.2. Hydrierungen in Wasser	25
1.5. Heterogene Übergangsmetallkomplex-Katalysatoren	26
1.5.1. Einleitung und Literaturübersicht	26
1.5.2. An Kieselgel gebundene Katalysatoren	28
1.5.2.1. Darstellung von $[(R,R')-P,P']\text{-}\{N\text{-Kieselgel-silyl-propyl-amido-terephthaloylpyrrolidin-3,4-diyl}\}\text{bis(diphenylphosphan)}\text{-}1,5\text{-cyclooctadien-rhodium}]$ tetrafluoroborat	28
1.5.2.2. Heterogen-Hydrierungen von Z- α -Acetamidosäure und -ester mit den in 1.5.2.1. dargestellten Komplex-Katalysatoren	30

1.5.3.	Heterogene Hydrierungen unter Verwendung von an Ionenaustauscher gebundenen Rh-Pyrphos-Komplex-Katalysatoren	32
1.5.3.1.	Darstellung der Katalysatoren	32
1.5.3.2.	Hydrierung mit den in Kap. 1.5.3.1. beschriebenen Katalysatoren	33
1.6.	Versuche zur Hydrierung von Dehydroaminosäurederivaten mit [1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-1,5-cyclooctadien-iridium]tetrafluoroborat	37
2.	Asymmetrische Hydrierung von Ketonen	40
2.1.	Einleitung und Literaturübersicht	40
2.2.	Ruthenium-Pyrphos-Katalysatoren	42
2.3.	Druckhydrierungen von Ketonen	44
2.4.	Transfer-Hydrierungen	47
3.	Hydrosilylierung von Acetophenon	49
4.	Cross-Coupling Reaktionen von Grignardverbindungen und organischen Halogeniden unter Verwendung von Kobalt-Nickel- und Palladium-Pyrphos-Katalysatoren	53
4.1.	Einleitung und Literaturübersicht	53
4.2.	Synthese der Kobalt-, Nickel- und Palladiumkomplexe und Reaktion des Palladiumkomplexes <u>39b</u> mit AgBF ₄	54
4.3.	Cross-Coupling-Reaktionen	55
5.	Platin-, Gold- und Rutheniumkomplexe	59
5.1.	Platin-Pyrphos-Komplexe	59
5.1.1.	³¹ P-NMR-Spektren	60
5.1.2.	IR-Spektren	62
5.2.	Umsetzung von 1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-(R,R)-bis-(diphenylphosphino)pyrrolidin mit Chloro-dimethylsulfid-gold	63

5.3.	Reaktion der Liganden <u>8</u> und <u>9</u> mit Ruthenium/Kohle unter Wasserstoffdruck	64
	Experimenteller Teil	67
1.	Vorbemerkungen	67
1.1.	Arbeitsmethodik	67
1.2.	Physikalische Messungen	67
1.3.	Elementaranalysen	68
1.4.	Ausgangsverbindungen	68
1.5.	Bestimmung der optischen Reinheit	69
2.1.	Synthese des 3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidins	70
2.2.	Darstellung der Pyrphos-Verbindungen <u>10a-e</u> und <u>16</u>	75
2.3.	Darstellung der Rhodium-Katalysatoren aus Kapitel 1.3.	80
2.4.	Darstellung der polymeren Katalysatoren	82
2.5.	[1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)- pyrrolidin-1,5-cyclooctadien-iridium]tetrafluoroborat	87
2.6.	Hydrierung von Dehydroaminoäurederivaten	88
2.7.	Darstellung der Komplexe aus Kapitel 2.2	89
2.8.	Hydrierung von Ketonen	90
2.9.	1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)- pyrrolidin-chloro-kupfer <u>36</u>	91
2.10.	Hydrosilylierungen	92
2.11.	Darstellung der Komplexe aus Kapitel 4.1.	92
2.12.	Cross-Coupling-Reaktionen	94
2.13.	Darstellung der Komplexe aus Kapitel 5.	95
	verwendete Abkürzungen	98
	Literaturverzeichnis	100
	Zusammenfassung	114

Vorwort

Die meisten biologisch aktiven Substanzen besitzen ein oder mehrere Asymmetriezentren, wobei ihre spezifische Aktivität oft nur durch ein Enantiomer bewirkt wird. Die Darstellung dieses Enantiomers kann z.B. durch Racematspaltung stöchiometrische asymmetrische Synthese oder aber durch asymmetrische Katalyse erfolgen (1). Dabei ist die letztgenannte Methode die wirtschaftlichste: eine kleine Menge an chiralem Hilfsstoff ermöglicht die Herstellung einer großen Menge chiralen Produktes.

Die Entdeckung Wilkinsons (2), daß $\text{Rh}(\text{PPh})_3\text{Cl}$ als löslicher Komplex heterogenen Metallkatalysatoren bezüglich der Olefinhydrierung durchaus ebenbürtig ist, führte zu breit gestreuten Untersuchungen auf dem Gebiet der Homogen-Katalyse, allem voran der Hydrierung von C=C-Bindungen. Mittels Modifizierung des "Wilkinson-Komplexes" unter Verwendung des chiralen Methylphenylpropylphosphans durch die Arbeitsgruppen von Horner (3) und Knowles (4) konnte α -Ethylstyrol erstmals mit geringem Enantiomerenüberschuß (8%), sowie α -Phenylacrylsäure mit einer optischen Ausbeute von 15% hydriert werden.

1971 veröffentlichte Kagan die Synthese des ersten chiralen Bisphosphans, (-)-2,3-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)-butan (DIOP), und zeigte damit, daß eine Übertragung der Chiralität von dem Liganden auf das zu hydrierende Substrat auch durch asymmetrische C-Atome innerhalb des $\overline{\text{C}-\text{P}-\text{Rh}-\text{P}-\text{C}}$ - Chelatrings ermöglicht wird. So wurde bei der Hydrierung von Z- α -Acetamidozimtsäure N-Acetyl-(R)-phenylalanin mit 72% ee erhalten (5).

Zwischenzeitlich wurde eine Vielzahl chiraler Liganden - darunter nicht nur Phosphane - synthetisiert (Tabelle 1) (6) und zusammen mit Übergangsmetallkomplexen in situ oder direkt als Übergangsmetall-Phosphan-

Komplex zur Katalyse in asymmetrischen Hydrierungen (7-13), Hydrosilylierungen (14,15), Hydroformylierungen (16-18) und C-C-Verknüpfungen (19-22) eingesetzt (23-24).

Aufgrund der Forderung, daß ein optimaler chiraler Ligand

- a) unter Katalysebedingungen stabil sein muß, d.h. keine P-O- oder P-N- Bindungen enthält, die bei längeren Reaktionszeiten solvolysiert werden können (25),
- b) eine starre Anordnung der Brückenatome gewährleisten soll (26),
- c) soweit variierbar sein sollte, daß eine Anpassung an den jeweiligen Verwendungszweck möglich ist,

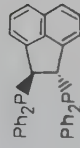
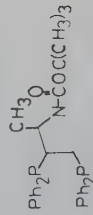
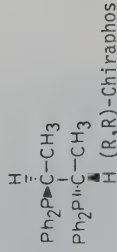
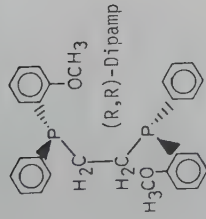
synthetisierte U.Nagel in unserem Arbeitskreis den neuen Liganden 3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin (pyrphos) (80).

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese dieses neuen Liganden und verschiedener N-substituierter Derivate sowie deren Übergangsmetallkomplexe beschrieben und über ihre Verwendung in Übergangsmetallkomplex katalysierten Reaktionen berichtet. Es werden die asymmetrische Hydrierung von Dehydroaminosäuren, -estern und Ketonen sowie die Hydrosilylierung von Ketonen untersucht und C-C-Verknüpfungsreaktionen durchgeführt. Einen besonderen Gesichtspunkt in Bezug auf heterogene Reaktionsführung und damit verbundene leichte Katalysatorabtrennung stellt dabei die Fixierung der Katalysatoren auf polymere Träger dar.

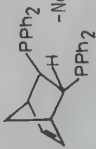
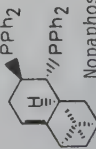
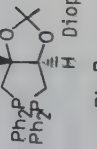
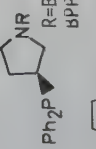
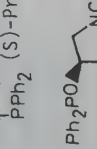
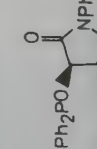
Tabelle 1:

Querschnitt chiraler Bisphosphane (unter besonderer Berücksichtigung von Cyclopentan- oder Pyrrolidineinheiten enthaltenden Liganden)

Reaktionstyp	Katalysator	Substrat	opt. Ausb.	Lit.
Hydrierung	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{P}^-\text{P}][\text{BF}_4]$	Z- α -Acetamidozimtsäure	96	27
Transferhydrierung Hydrierung	$[\text{Ir}(\text{COD})\text{P}^-\text{P}]\text{PF}_6$ $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{P}^-\text{P}]\text{ClO}_4$	Acetophenon Z- α -Acetamidozimtsäure	28 95	28 26
Hydrierung	$[\text{Rh}(\text{NBD})\text{P}^-\text{P}]\text{PF}_6$ "	Z- α -Acetamidozimtsäure Acetamidodihydrotryptophan	94 81	29 29
Hydrierung	in situ mit $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]\text{ClO}_4$	Z- α -Acetamidozimtsäure	91.8	30
Hydrierung	in situ mit $[\text{Rh}(1,4\text{COD})\text{Cl}]_2$	Z- α -Acetamidozimtsäure	100	31
Hydrierung	in situ mit $[\text{Rh}(\text{hexadien})\text{Cl}]_2$	Z- α -Acetamidozimtsäure	81	32



Fortsetzung Tabelle 1:

Ligand	Reaktionstyp	Katalysator	Substrat	opt. Ausb.	Lit.
	Hydrierung	in situ mit [Rh(COD)Cl] ₂	Z- α -Acetamidozimtsäure	96	33
	Hydrierung	[Rh(COD)P ⁻ P]PF ₆	Z- α -Acetamidozimtsäure	80	34
	Hydrierung	in situ mit [Rh(Cycloocten) ₂ Cl] ₂	Z- α -Acetamidozimtsäure	72	5
	Transferhydrierung Hydrosilylierung	[Ir(COD)P ⁻ P]PF ₆ RhP ⁻ PCl	Acetophenon Acetophenon + NpPhSiH ₂	14 49,6	28 35
	Hydrierung (1atm H ₂) (50atm H ₂)	[Rh(COD)P ⁻ P]ClO ₄ "	Z- α -Acetamidozimtsäure "	91 (R) 7 (S)	36 37
	Hydrierung	[Rh(COD)P ⁻ P]ClO ₄	Z- α -Acetamidozimtsäure	50	38
	Hydrierung	in situ mit [Rh(COD) ₂]BF ₄	Z- α -Acetamidozimtsäure	29	39
	Hydrierung	RhP PCl BF ₄	Z- α -Acetamidozimtsäure	15	25

Ligand	Reaktionstyp	Katalysator	Substrat	opt. Ausb	Lit.
	Hydrierung	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{P}^-\text{P}][\text{ClO}_4]$	Z- α -Acetamidozimtsäure	78	40
	Hydrierung	in situ mit $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$	Z- α -acetamidozimtsäure	58	41
	Hydrierung	in situ mit $[\text{Rh}(1,5\text{hexadien})\text{Cl}]_2$	Z- α -Acetamidozimtsäure	54	42
	Hydrosilylierung	in situ mit NiCl_2	Acetophenon + NpPhSiH_2	18	42
	Cross-Coupling	in situ mit NiCl_2	Vinylbromid + PhMeCHMgBr	93	42
	Hydrierung	Rh-Komplex	Z- α -Acetamidozimtsäure	15	43
	Hydrierung	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{P}^-\text{P}][\text{ClO}_4]$	Acetophenon	28,6	44
	Hydrosilylierung	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{P}^-\text{P}][\text{ClO}_4]$	Acetophenon + Ph_2SiH_2	60	45
	Cross-Coupling	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{P}^-\text{P}][\text{ClO}_4]$	Vinylbromid + PhMeCHMgBr	94	45
	Hydrierung	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{P}^-\text{P}][\text{ClO}_4]$	Z- α -Acetamidozimtsäure		46

Allgemeiner Teil

1. Asymmetrische homogene Hydrierungen von Acrylsäurederivaten

1.1. Einleitung und Literaturübersicht

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist die homogene Hydrierung von Acrylsäurederivaten mit Hilfe von Bisphosphan-Komplexen die am besten untersuchte katalytische Reaktion.

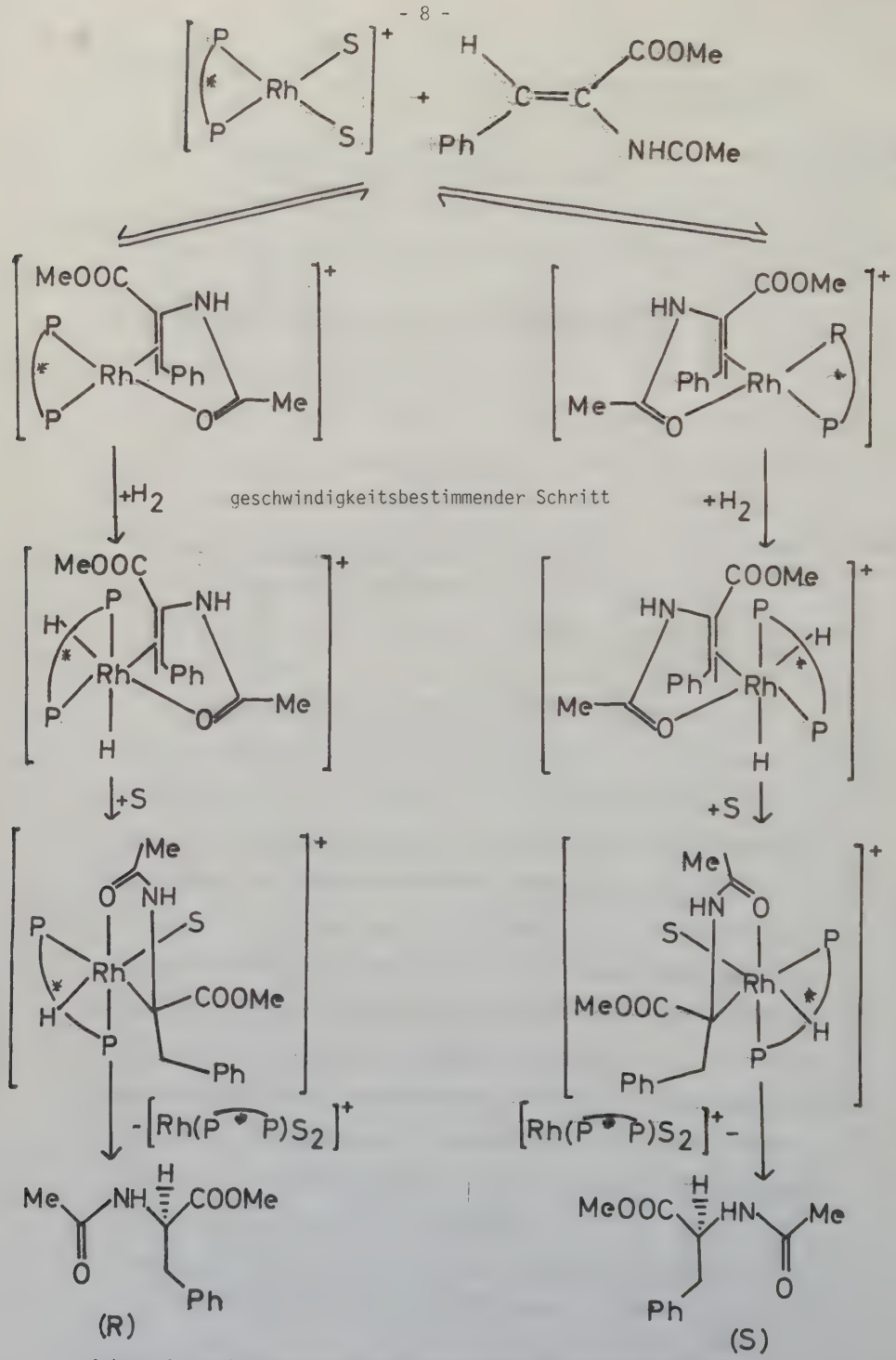
Dabei hat es sich erwiesen, daß für möglichst hohe optische Ausbeuten, einige Bedingungen an das prochirale Olefin zu stellen sind:

- das Vorhandensein einer weiteren an das Rh koordinationsfähigen Gruppe, um im Übergangsmetall-Suorat-Komplex eine definierte Lage gegenüber dem chiralen Bisphosphan zu gewährleisten (47),
- das Vorhandensein elektronenziehender Gruppen um den Angriff des Metalls am α -C zu erleichtern (48),
- Verwendung von Z-Substraten, da diese aufgrund ihres geringeren Raumbedarfs im Rh-Phosphan-Substrat-Komplex schneller und mit höheren optischen Ausbeuten hydriert werden (49-54).

Z- α -Acetamidozimtsäure, bzw. Z- α -Acetamidozimtsäureester erfüllen diese Bedingungen und wurden daher oft als Modellssubstrate verwendet. In Tabelle 1 findet sich eine kleine Übersicht der dabei verwendeten Liganden und der resultierenden optischen Ausbeuten.

Für die katalytische Hydrierung sind zwei Reaktionswege denkbar: der für die Hydrierung mit dem Wilkinson-Katalysator gefundene "Hydrid-Weg" (55, 56) oder der sogenannte "Olefinweg" (Schema 1).

Bei der Verwendung von Bisphosphanen als Liganden verläuft die Reaktion bei 1 atm H₂ nur gemäß dem "Olefin-Weg" (57). Durch Identifizierung der einzelnen Zwischenstufen konnten Halpern (58,59) und Brown (60,61) den Reaktionsmechanismus aufklären (Schema 2).



Schema 2: Reaktionsmechanismus der asymmetrischen Hydrierung

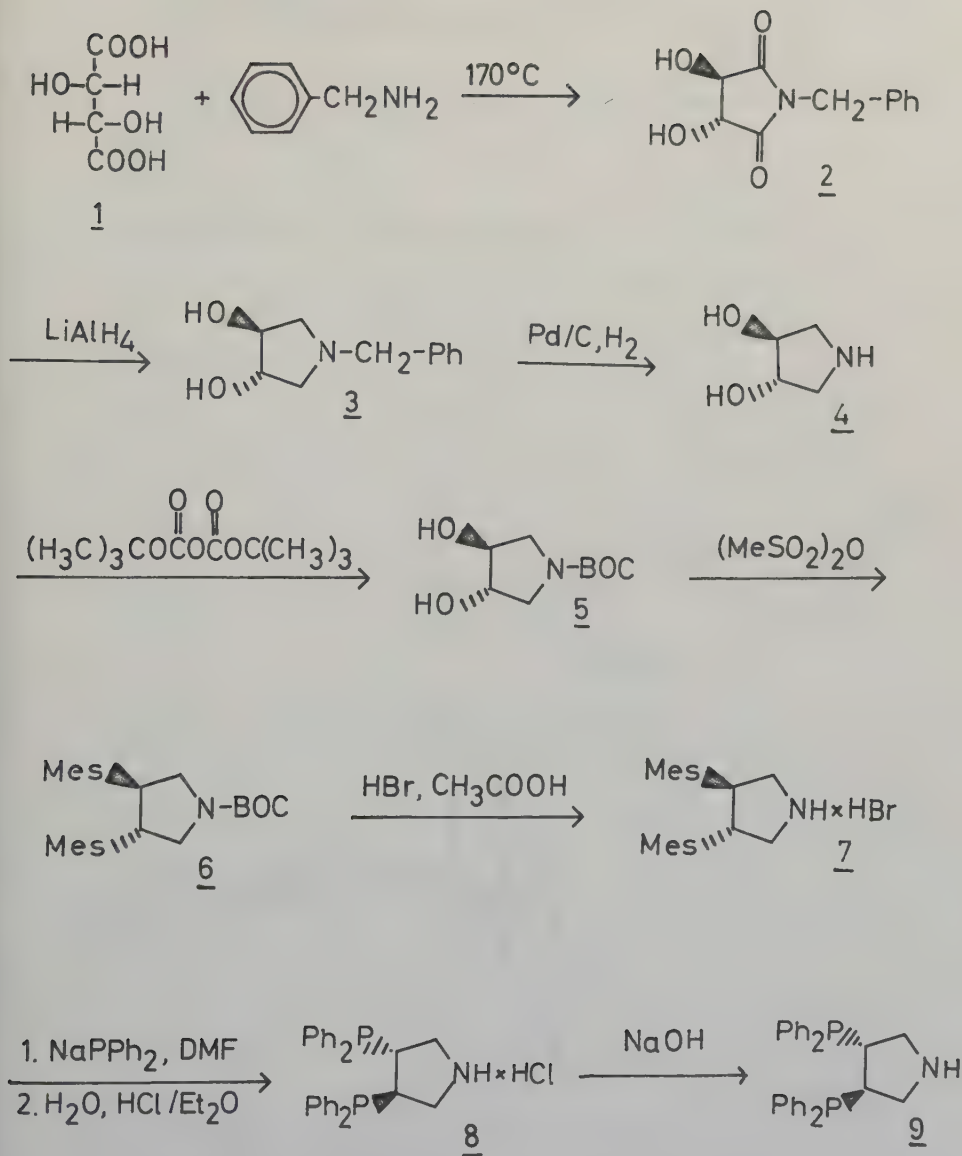
mit dem Ausweichen der Reaktion entlang dem "Hydrid-Weg" erklärt; dieser Effekt kann bei der Hydrierung von Säuren durch Basenzusatz unterdrückt bzw. vermindert werden (57,71,72), wobei in einem Fall ein linearer Zusammenhang zwischen der Basizität und der optischen Ausbeute gefunden wurde (73).

1.2. 3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin und N-Derivate

1.2.1. Synthese des 3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidins

Gemäß des von U. Nagel gefundenen Synthesewegs wurde die Grundsubstanz, 3,4-(R,R) -Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin in der Weise dargestellt (Schema 3), daß wir natürliche R,R -(+)-Weinsäure 1 mit Benzylamin zum 1-Benzyl-2,5-dioxo-3,4-dihydroxy-pyrrolidin 2 kondensierten. Dieses reduzierten wir mittels LiAlH_4 zum 1-Benzyl-3,4-dihydroxypyrrolidin 3 und spalteten im nachfolgenden Reaktionsschritt durch katalytische Hydrierung mit Pd/Kohle den Benzylrest ab. Das so erhaltene 3,4-Dihydroxypyrrolidin 4 acylierten wir unter Verwendung von Di-tert.-butyldicarbonat zum 1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-dihydroxypyrrolidin 5. Mittels Umsetzung von 5 mit Methansulfonsäureanhydrid erhielten wir 1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-dimethyl-sulfonylpyrrolidin 6 und spalteten mit Bromwasserstoff in einer Eisessiglösung den BOC-Rest ab. Bei der weiteren Reaktion des entstandenen 3,4-Di(methylsulfonyl)pyrrolidin hydrobromids 7 zum 3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-hydrochlorid 8 erwies sich sowohl die Wahl des Alkalimetall-Diphenylphosphids, als auch des verwendeten Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung. Wie bereits U.Nagel feststellte (74), konnte die Verbindung 8 bei der Verwendung von KPPh_2 nur in DMF mit Ausbeuten von 35% erhalten werden; THF als Lösungsmittel verminderte die Ausbeuten drastisch. Uns gelang mittels NaPPh_2 in DMF die Synthese von 8 mit 80% Ausbeute (mit LiPPh_2 konnten wir 8 nicht in reiner Form darstellen). Dabei erwies es sich als zweckmäßig für die Darstellung des NaPPh_2 den Umweg über das Diphenylphosphan zu gehen, um größere Mengen an reinem NaPPh_2 zu erhalten.

Aus der Verbindung 8 wurde das freie 3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin 9 durch Behandeln mit NaOH gewonnen. Die Gesamtausbeute über alle Reaktionsschritte betrug 35%.



Schema 3: Syntheseweg des 3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidins

1.2.2. Röntgenstrukturanalyse des 3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)-pyrrolidins

Von dem Ligandengrundkörper 9 konnten aus Wasser/Ether Einkristalle erhalten werden. Die von U. Nagel und M. Steimann bei -90°C durchgeführte Röntgenstrukturanalyse lieferte für den in der Raumgruppe $P2_1$ kristallisierten, aus zwei unabhängigen Molekülen bestehenden Kristall (Abb. 1) folgende Gitterkonstanten: $a = 10.1443$ (34), $b = 8.8786$ (33), $c = 26.5518$ (16) Å, $\alpha = \gamma = 90^{\circ}$, $\beta = 90.190^{\circ}$ (31) .

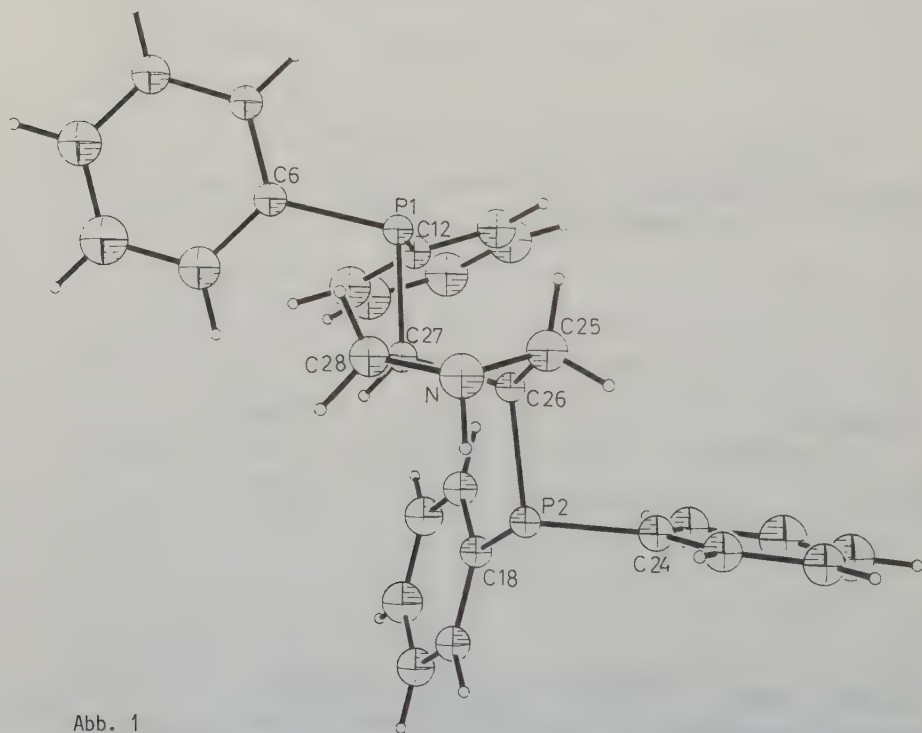


Abb. 1

Die wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt. Im Vergleich dazu werden die entsprechenden Werte des 1983 erstmals veröffentlichten Liganden *trans*-1,2-Bis(diphenylphosphino)cyclopentans (dpcp) (31) aufgelistet. Sie zeigen wie

erwartet in allen Bereichen große Übereinstimmung.

Tabelle 2: wichtige Bindungslängen Å *

	<u>9</u>	dpcp
P1-C27	1.881 (8)	1.867 (2)
P2-C26	1.883 (8)	1.858 (2)
C26-C27	1.545 (10)	1.544 (3)
C25-C26	1.590 (12)	
C27-C28	1.569 (12)	
C28-N	1.470 (12)	
C25-N	1.474 (12)	
P1-C6	1.859 (6)	
P1-C12	1.857 (6)	
P2-C18	1.867 (8)	
P2-C24	1.845 (5)	

Tabelle 3: wichtige Bindungswinkel*

	<u>9</u>	dpcp
C26 C27 P1	111.8 (5)	109.8 (1)
C27 C26 P2	107.5 (5)	109.2 (2)
C28 C27 C26	101.5 (6)	102.9 (2)
C25 C26 C27	103.3 (6)	103.7 (2)
C6 P1 C12	101.4 (3)	
C18 P2 C24	101.4 (3)	

* Die angegebenen Werte sind aus den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen gemittelt.

Der unter dem Aspekt der Chelatbildungs-Fähigkeit interessante

Torsionswinkel (P1 C27 C26 P2) von $160.1^\circ(4)$ - und 161.8° bei dpcp - scheint auf den ersten Blick für eine Chelatbildung unünstig. Im Fall des Ni(dpcp)Cl -Komplexes zeigt sich, daß durch die Koordination der beiden Phosphoratome eine drastische Verkleinerung des Torsionswinkels auf 53.7° eintritt (31).

1.2.3. Derivate des 3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidins

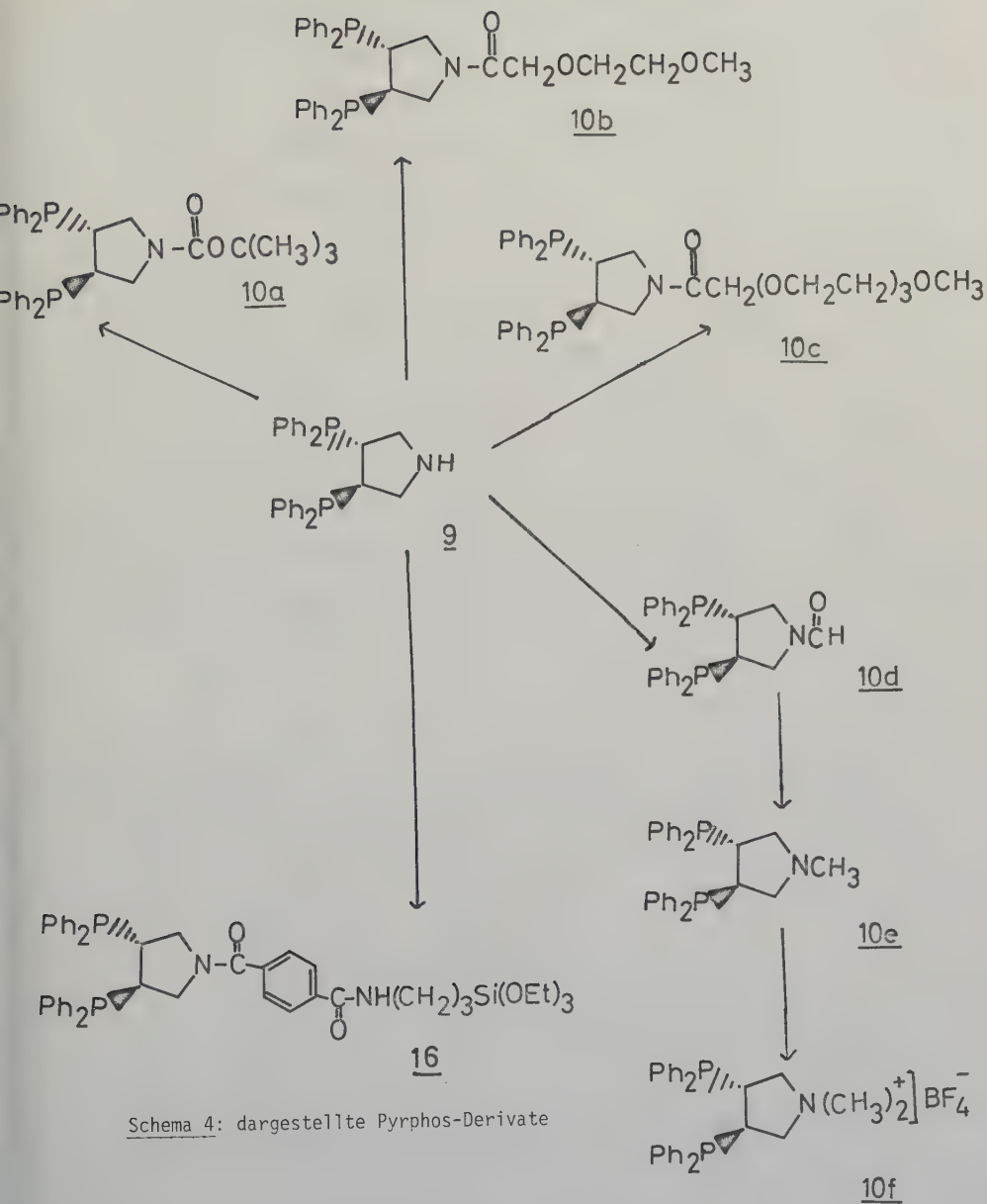
Aus der Überlegung heraus, daß der Pyrrolidin-Stickstoff ebenfalls zur Koordination an Übergangsmetalle befähigt ist (75) und somit eventuell im Verlauf der zu katalysierenden Reaktionen in Konkurrenz mit dem Substrat treten kann, derivatisierten wir die Aminogruppe. Dabei führten wir solche Substituenten ein, die

- a) eine größere Löslichkeit in polaren Solventien - bis zur Wasserlöslichkeit - und
- b) die Anlagerung an Polymere ermöglichen sollten.

Die Gruppe b) wird in Kapitel 1.5 eingehend beschrieben. Eine Übersicht der dargestellten Derivate findet sich in Schema 4, die dazugehörigen ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Daten sind in den Tabellen 4 und 5 erfaßt.

Bei längerem Aufbewahren der Liganden in DMSO bzw. an Luft werden die Verbindungen erwartungsgemäß oxidiert. Solange noch Ausgangsverbindung vorhanden ist, tritt nur das Mono-Oxid auf (z.B. $\underline{10a}$: $\delta = -8.15\text{ppm}$, d, $\delta = +32.88\text{ppm}$, d, $J_{\text{P-P}} = 29.9\text{Hz}$)

Die Verbindungen $\underline{10b}$ und $\underline{10c}$ zeigten wie erwartet die beste Löslichkeit, fanden aber dadurch, daß sie als sehr viskose Öle anfielen und zudem sehr hygroskopisch waren, als Liganden nur eingeschränkte Verwendung.



Schema 4: dargestellte Pyrphos-Derivate

¹
Tabelle 4: H-NMR-Daten der Verbindungen 8, 9, 10a-e

	Lösungsmittel	δ [ppm]
<u>8</u>	CD OD 3	3.1, m, 4H 3.6 - 4.1, m, 2H 7.1 - 7.6, m, 20H
<u>9</u>	CD Cl 2 2	1.83, s, breit, 1H (N-H) 2.7 - 3.0, m 4H, (CH -N) 3.1 - 3.5, m, 2H, (P-C-H) 7.1 - 7.6, m, 20H
<u>10a</u>	D -Aceton 6	1.38, s, 9H, (CH) 2.9 - 4.0, mehrere m, 6H 7.2 - 7.6, m, 20H
<u>10b</u>	CD Cl 2 2	3.0 - 4.1, mehrere m, 15H alle Pro- tonen außer Phenyl-Protonen, u.a. 3.31, s, 3H, (OCH) 3.98, s, 2H, (N-CO-CH -O) 7.1 - 7.6, m, 20H
<u>10c</u>	CD Cl 2 2	3.9 - 4.2, mehrere m, 23H, alle Pro- tonen außer Phenyl-Protonen, u.a. 3.35, s, 3H, (O-CH) 3.59, m, 12H, (O-CH -CH -O) 3.99, s, 2H, (N-CO-CH) 7.1 - 7.5, m, 20H
<u>10e</u>	CD Cl 2 2	2.30, s, 3H, (N-CH) 2.4 - 3.4, mehrere m, 6H 7.1 - 7.5, m, 20H

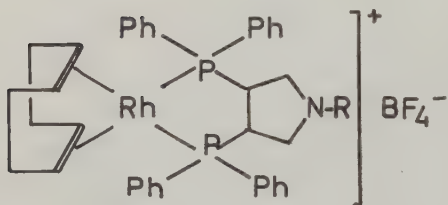
³¹
Tabelle 5: P-NMR-Daten der Verbindungen 8, 9, 10a-e

	Lösungsmittel	δ [ppm]
<u>8</u>	CD OD/CH OH 3 3	-15.28, s
<u>9</u>	CD OD 3	-11.49, s
<u>10a</u>	CD Cl /CH Cl 2 2 2 2	-11.63, s
<u>10b</u>	CH Cl 2 2	-10.17, s
<u>10c</u>	CD Cl 2 2	-10.17, s
<u>10e</u>	CD Cl 2 2	- 2.42, s

1.3. Rhodium-(I)-Komplexe

Durch Umsetzung der in Schema 4 aufgezeigten Liganden mit

$[\text{Rh}(\text{COD})_2]_4\text{BF}_4$ wurden die entsprechenden $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{P}^-\text{P})]_4\text{BF}_4$ -Katalysatoren 11, 11a-c, e, und 17 erhalten. Die Verbindung 11f fiel bei der Umsetzung des Komplexes 11e mit Meerwein-Salz an.



11 R = -H

11a R = -BOC

11b R = -CO-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₃

11c R = -CO-CH₂-(O-CH₂-CH₂)₂-O-CH₃

11e R = -CH₃

11f R = -(CH₃)₃BF

17 R = -CO-C₆H₄-CO-N(CH₂)₃-Si(OEt)₃

Alle Verbindungen zeigten bei längerem Stehen (unter Argon) eine Tendenz zur COD-Abspaltung. Die Komplexe 11b und 11c konnten nur mit einem COD-Gehalt von 0.75 Mol synthetisiert werden, was möglicherweise auf eine Koordination des Restes am Pyrrolidin-N-Atom an das Rhodium zurückzuführen ist (76). Die Komplexe 11e und 11f enthielten nur 0.85 Mol COD. Nur die Verbindung 11f erwies sich als genügend wasserlöslich, um auch in diesem Lösungsmittel Hydrierungen durchführen zu können.

1.3.1. Kernresonanzspektren der Rhodium-Komplexe

Neben der gewohnten Verbreiterung aufgrund der Kopplung mit den restlichen Ringprotonen, sowie mit dem Rhodiumatom spaltete das Signal der vinylischen COD-Protonen aller Komplexe in ein Dublett auf (Abb. 2). Der analoge $[\text{Rh}(\text{dppe})(\text{COD})]_4\text{ClO}_4$ -Komplex liefert in diesem Bereich nur ein breites Signal. Die Aufspaltung kann mit dem Vorliegen eines starren

Chelatringes (λ -Form) und einer damit verbundenen spezifischen Anordnung der Phenylringe erklärt werden (26).

³¹
Die ³¹P-NMR-Signale der Komplexe 11b, c und 17 zeigen bei Raumtemperatur das typische Aufspaltungsmuster des AB-Teils eines ABX-Systems, was auf eine gehinderte Rotation um die N-C=O-Bindung des Pyrrolidin-Ringes zurückzuführen ist (Tabelle 6). Im Komplex 11a erscheint für die beiden Phosphoratome ein breites Dublett (Halbwertsbreite ca. 38Hz), ein Indiz für das langsame Ineinanderübergehen der beiden Rotamere (Abb. 3).

³¹
Tabelle 6: ³¹P-NMR-Daten der Rhodium-Komplexe

Verb.-Nr.	Lösungsmittel	δ [ppm]	J_{Rh-P} [Hz]	J_{P1-P2} [Hz]
<u>11</u>	CD Cl /CH Cl 2 2 2 2	28.17, d	148	
<u>11a*</u>	CD Cl /CH Cl 2 2 2 2	33.23, d,	149.9	
<u>11b**</u>	CD Cl 2 2	35.55	149.6	
		35.23	149.1	
<u>11c***</u>	CD Cl 2 2	33.90	149.7	28.4
		33.02	148.8	28.4
<u>11e</u>	CD Cl 2 2	33.17, d	148.2	
<u>11f</u>	CD Cl 2 2	35.55, d	150.4	
<u>17**</u>	CD Cl 2 2	33.75	149.6	
		33.54	149.2	

* Halbwertsbreite der Signale: 38 Hz

** ABX-System: da die äußeren Linien des AB-Teils unter den Rauschsignalen liegen, wurde die chemische Verschiebung unkorrigiert übernommen

*** ABX-System: die tatsächlichen Verschiebungen wurden rechnerisch ermittelt (77).

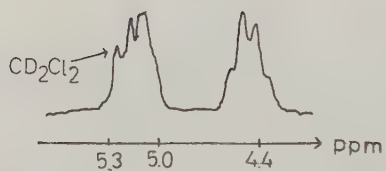


Abb. 2: Signal der vinylischen COD-Protonen der Verbindung 11e

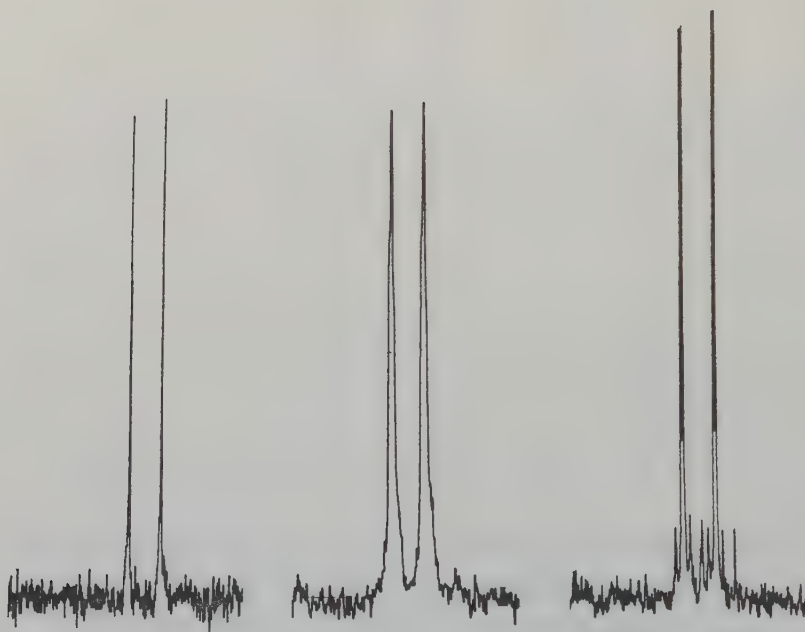


Abb. 3: ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe 11, 11a, 11c

1.3.2. Reaktion mit Wasserstoff

Rührt man eine methanolische Lösung des Komplexes [1-Benzyl-3,4-(R,R)-bis-(diphenylphosphino)pyrrolidin-1,5-cyclooctadien-rhodium]tetrafluoroborat zwecks Abtrennung des Benzylrestes über Nacht mit Pd/Kohle unter einer Atmosphäre von 1 atm H_2 , erhält man neben der Ausgangsverbindung

($\delta = 32.12$ ppm, $J_{Rh-P}^{2-} = 148.8$ Hz) zu etwa 45% den Solvenskomplex

$[Rh(MeOH)_2(P)_2]BF_4$ bei $\delta = 53.92$ ppm, $J_{Rh-P} = 205$ Hz.

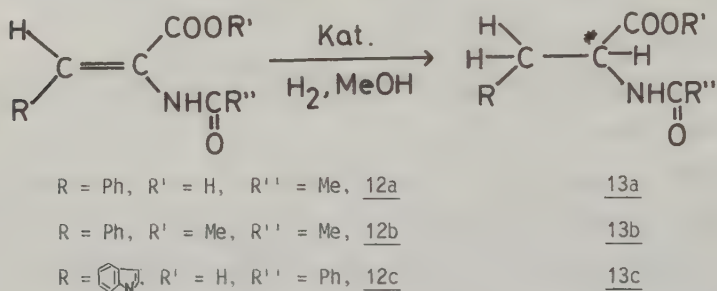
Die ^{31}P -NMR Daten stimmen gut mit den Werten ähnlicher Lösungsmittelkomplexe überein (64a,78,79).

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen wird kein Hydrid-Komplex gebildet, dies sehen wir als Beweis dafür, daß die durchgeführten Hydrierungen auch in unserem Fall entlang dem von Halpern beschriebenen Olefinweg verlaufen.

1.4. Asymmetrische Hydrierungen unter Verwendung der in Kap. 1.3. dargestellten Komplex-Katalysatoren

1.4.1. Hydrierungen in Methanol

Die Rhodium-Komplexe 11, 11a-e, 11f und 17 verwendeten wir als Katalysatoren, um Z- α -Acetamidozimtsäure 12a (Tabelle 7) und Z- α -Acetamidozimtsäuremethylester 12b (Tabelle 8) zu hydrieren (Gleichung 1).



Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur in Methanol durchgeführt.

Da unter Verwendung des Komplexes [1-Benzoyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-1,5-cyclooctadien-rhodium]-tetrafluoroborat die Hydriergeschwindigkeit ohne Verringerung der Selektivität linear mit dem Wasserstoffdruck zunimmt (80), hydrierten wir unter einem H₂-Anfangsdruck von 50 bar. Bei einem Substrat : Rhodium Verhältnis von 600 - 1500 lagen die Reaktionszeiten zwischen 30 und 75 Minuten. Spezifische Reaktionsgeschwindigkeitsdifferenzen in der Hydrierung von 12a und 12b wurden nicht festgestellt; generell besaß der Katalysator 11 die geringste Aktivität (bedingt durch die Koordination des Pyrrolidin-Stickstoffs am Rhodium?). Geringe Induktionszeiten traten in Abhängigkeit vom COD-Gehalt des Katalysators auf; die Katalysatoren 11b und 11c, die nur etwa 0.75 Mol COD enthielten, zeigten keine Induktionszeit.

Für die geringere Selektivität der Katalysatoren 11b und 11c können die Polyether-Substituenten verantwortlich gemacht werden, die durch

"through space" Wechselwirkung mit dem Metallatom dessen Elektronendichte erhöhen und somit eine oxidative Addition erleichtern (76), wobei das stabilere Rhodium-Bisphosphan-Enamid-Diastereomere - das zum (R)-Produkt führt - relativ zum Instabileren rascher weiterreagiert als bei den übrigen Katalysatoren. Die Katalysatoren 11b' und 11c', die bedingt durch ihre Darstellungsart ca. 1 Mol Pyridin enthielten, hydrierten die Zimtsäure 12a mit optischen Ausbeuten von 98.7% und 98.2%. Zur Überprüfung, ob dieses Resultat von dem oft beschriebenen "Baseneffekt" verursacht wird, führten wir eine Vergleichshydrierung durch. Der Zusatz von Pyridin (1.2Mol/Mol Rh) zum Katalysator 11b konnte dessen Selektivität nicht in diesem Maße steigern: die optische Ausbeute betrug nur 92.52%. Wie von einer Arbeitsgruppe beschrieben (81), verlangsamte der Basenzusatz auch in unserem Fall die Reaktionsgeschwindigkeit, die dann im Gegensatz zu den übrigen Hydrierungen über den ganzen Bereich konstant war.

Tabelle 7: Hydrierungen von Z- α -Acetamidozimtsäure

Katalysator	Substrat:Rhodium	Substrat [mMol]	Reaktions- zeit [h]	opt. Ausbeute [% ee] (S)
<u>11</u>	596	5.07	0.5	97.5
<u>11</u>	7717	13.12		91.1
<u>11a</u>	1068	5.02		99.6
<u>11b</u>	930	5.02	0.7	85.6
<u>11c</u>	1188	4.99	0.5	89.3
<u>11e</u>	879	5.80		92.9
<u>11f</u>	1186	5.22		87.8
<u>17</u>	1000	5.00		90.6

Eine Erhöhung des Substrat:Rhodium Verhältnisses von 596 auf 7717 bei Hydrierungen von 12a mit dem Katalysator 11 ergab eine Abnahme

der optischen Ausbeute von 97.5% auf 91.1%. Die Ursache dieser Verringerung könnten im Substrat enthaltene Verunreinigungen sein, die den Katalysator desaktivieren und bei höheren Substratmengen stärker zum Tragen kommen. In analogen Fällen (74) konnte dieser Effekt durch Zugabe eines Ni(II)-Salzes aufgehoben werden, beruhend auf der Komplexierung störender Verunreinigungen an das Nickel. (10axNiCl_2 selbst katalysiert unter den üblichen Reaktionsbedingungen die Hydrierung erwartungsgemäß nicht.)

Tabelle 8: Hydrierungen von Z- α -Acetamidozimtsäuremethylester

Katalysator	Substrat:Rh	Substrat [m Mol]	Reaktions- zeit [h]	opt. Ausbeute [% ee] (S)
<u>11</u>	734	4.58		90.8
<u>11a</u>	1486	5.20	1.25	85.3
<u>11b</u>	1048	4.56	0.50	92.8
<u>11c</u>	1497	4.61	0.50	94.5
<u>11e</u>	728	4.88		92.5
<u>11f</u>	925	4.88		95.7
<u>17</u>	986	5.00	1.30	99.4

Die Verbindung 12c wurde unter Verwendung von 11a als Katalysator mit 67.2 % ee hydriert.

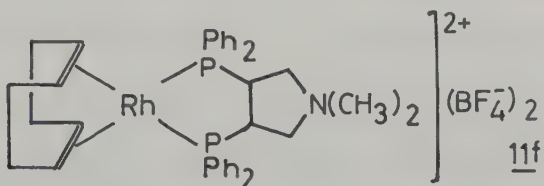
1.4.2. Hydrierungen in Wasser

Wachsendes Interesse richtet sich auf die Synthese wasserlöslicher Übergangsmetallkomplex-Katalysatoren. Bisher wurden die katalytischen Eigenschaften von Komplexen sulfonierter Triphenylphosphane (82-84), des

2-(Diphenylphosphino)ethyl-trimethylammonium-Kations (AMPHOS) (85) und mit Derivaten von Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]amin (86) in Wasser bzw. in Zweiphasen-Systemen untersucht.

Zwei wasserlösliche asymmetrische Bisphosphane, Polyglycolether-Derivate des DIOP, und PPM-Derivate, wurden bis heute zur Hydrierung prochiraler Olefine eingesetzt (87-89). Das insgesamt beste Ergebnis wurde mit der Hydrierung von Z- α -Acetamidozimtsäure mit 60% ee erzielt.

Mit dem Komplex 11f synthetisierten wir eine genügend wasserlösliche Verbindung, um Hydrierungen in diesem Medium vornehmen zu können.



Z- α -Acetamidozimtsäure und, wegen der größeren Löslichkeit, das Na-Salz wurden bei Raumtemperatur und 50 bar Anfangsdruck hydriert. Der Enantiomerenüberschuß für das erhaltene N-Acetyl-(S)-phenylalanin betrug 86.9 % und 89.4 % und ist somit der höchste bisher in Wasser erreichte Wert. Das bessere Resultat im Fall der Hydrierung des Salzes ist eventuell durch die stärkere Bindung der Carboxylat-Gruppe bedingt. Eine in Methanol durchgeführte Vergleichshydrierung ergab mit 87.9% ee ein nur geringfügig besseres Ergebnis.

1.5. Heterogene Übergangsmetallkomplex-Katalysatoren

1.5.1. Einleitung und Literaturübersicht

Heterogene Metall- bzw. Metalloxidkatalysatoren besitzen im Gegensatz zu homogenen Metallkomplekxkatalysatoren die großen Vorteile der leichten Abtrennung von den Reaktanten nach beendeter Reaktion und einer oft größeren Haltbarkeit. Dem stehen die Nachteile meist geringerer Selektivität (90) und schärferer Reaktionsbedingungen (91) gegenüber. Zudem sind bei Metallkatalysatoren nur Oberflächenatome bzw. -moleküle aktiv (92), während unter Verwendung von löslichen Metallkomplexen theoretisch jedes einzelne Katalysatormolekül der Reaktion zur Verfügung steht. Zusätzlich können Aktivität und Selektivität von Komplekxkatalysatoren durch die Wahl der Liganden optimiert werden.

Demgemäß sollte durch Kombination der Vorteile von Heterogen- und Homogenkatalysatoren ein optimaler Katalysator synthetisiert werden können; dies scheint durch Anlagerung eines löslichen Katalysators an einen unlöslichen, polymeren Träger möglich (93-98).

In den letzten 15 Jahren erschienen eine ganze Reihe von Veröffentlichungen, die sich mit der Bindung von Phosphankomplexen an Polymere befassten (99,100), wobei so unterschiedliche Trägermaterialien wie Polystyrol (101), Polystyrol/Divinylbenzol (Merrifield-Harz) (102,103), Ionenaustauscher-Harze (104), Schichtsilicate (Hectorit) (105,106) oder Kieselgel (107-109) verwendet wurden.

An polymere Träger gebundene chirale Bisphosphan-Komplexe und damit verbundene asymmetrische Synthesen wurden unseres Wissens bis zu diesem Zeitpunkt nur von drei Arbeitsgruppen untersucht:

H.B. Kagan setzte bereits 1973 ein kovalent an Merrifield-Harz gebundenes DIOP-Derivat zur Hydrierung von Olefinen ein (110). Die Hydrierung von 1-Ethylstyrol und 2-Ethyl-1-hexen in Benzol verlief weit

weniger selektiv und langsamer als mit dem analogen löslichen Komplex. Z- α -Acetamidozimtsäure konnte in Benzol/Ethanol nicht hydriert werden. Durch Reaktion des Liganden PPM mit 4-Vinylbenzoyl-chlorid und Kopolymerisation des Produktes mit 2-Hydroxyethyl-methacrylat erhielt K. Achiwa ein polymeres Bisphosphan, welches er mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ oder $\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})_3$ und HClO_4 zu den polymeren Katalysatoren umsetzte; mit deren Hilfe wurden Z- α -Acetamidozimtsäure und Itakonsäure in Anwesenheit von NEt_3 mit optischen Ausbeute von max. 70% und 82.3% hydriert. Hier erwiesen sich die kationischen Komplexe als wesentlich selektiver (111). Kopolymerisation von PPM-Derivaten und Hydroxyethyl-methacrylat oder N,N-Dimethylacrylamid und Ethylen-dimethacrylat verwendete J. K. Stille unter anderem zur Synthese von in polaren Lösungsmitteln quellbaren polymeren Bisphosphanen, die zusammen mit $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2$ in situ als Katalysatoren verwendet wurden (112). Dabei konnten verschiedene Dehydroaminosäuren in gleicher optischer Ausbeute wie mit dem analogen BPPM-Katalysator hydriert werden; das beste Ergebnis wurde bei der Hydrierung von Z- α -Acetamidozimtsäure in Ethanol, mit 91% ee, erzielt.

Um eine Hydrierung von Z- α -Acetamidozimtsäure und -ester in Methanol zu gewährleisten synthetisierten wir folgende Polymere:

- a) $[\text{R,R}'-(\text{P,P}')\{\text{N}-(\text{Trimethoxysilyl})\text{propylamido-terephthaloylpyrrolidin-3,4diyl}\} \text{bisdiphenylphosphan-1,5-cyclooctadien-rhodium}] \text{tetrafluoroborat}$, an Kieselgel gebunden,
- b) $[\text{3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-1,5-cyclooctadien-rhodium}] \text{tetrafluoroborat}$, an die Ionenaustauscher Amberlite-IRC-50 und Amberlyst 15 gebunden,
- c) $[\text{3,4-(R,R)-Bisdiphenylphosphino-1,1-dimethyl-pyrrolidinium-1,5-cyclooctadien-rhodium}] \text{tetrafluoroborat}$, an den stark sauren Kationenaustauscher Amberlyst 15 gelagert.

1.5.2. An Kieselgel gebundene Katalysatoren

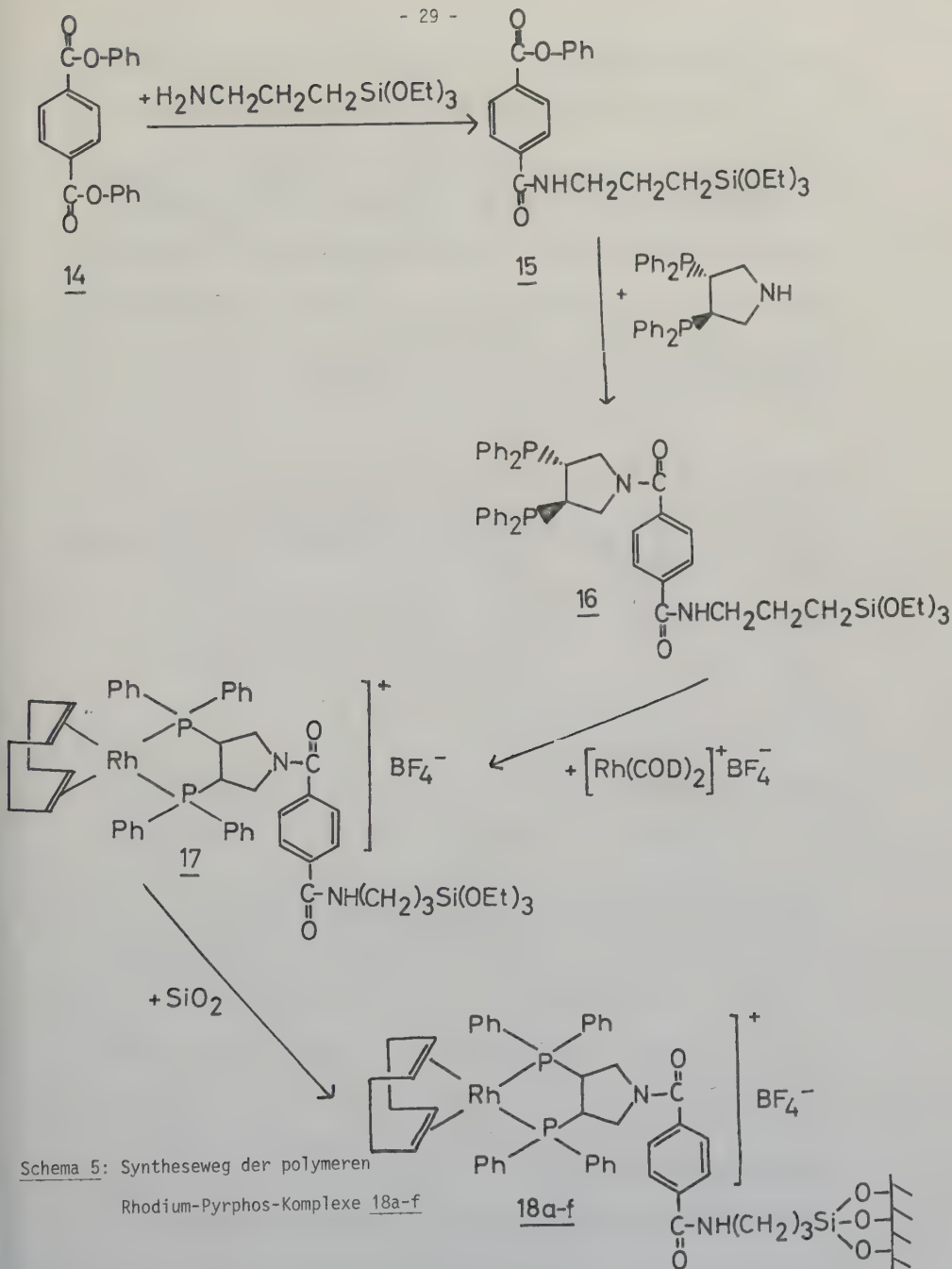
1.5.2.1. Darstellung von $[(R,R')-P,P']\text{-}\{N\text{-Kieselgel-silyl-propylamido-terephthaloylpyrrolidin-3,4-diyl}\}\text{bis(diphenylphosphan)-1,5-cyclooctadien-rhodium}\}\text{tetrafluoroborat}$

Zur Synthese des polymeren Rh-Komplexes (Schema 5) setzten wir Terephthalsäurediphenylster 14 mit 1-Amino-3-triethoxysilyl-propan zum Monoamid 15 um, bildeten mit Pyrphos das Diamid 16 und stellten durch Reaktion mit $[\text{Rh}(\text{COD})]_2\text{BF}_4$ den monomeren Rhodium-Bisphosphan-Komplex 17 dar.

Um einen eventuell möglichen Einfluß der Oberflächengröße des Kieselgels und der Rhodiumkonzentration auf die Katalysatoreigenschaften untersuchen zu können, setzten wir anschließend den Rhodium-Komplex 17 mit je zwei verschiedenen Mengen Kieselgel unterschiedlicher Porengröße (40, 60 und 100 Å) um. In Tabelle 9 sind die so erhaltenen sechs polymeren Komplexe 18a-f aufgeführt.

Tabelle 9: Rhodiumgehalt der Verbindungen 18a-f

Katalysator	Porengröße des Kieselgels [Å]	bei der Synthese verw. Lösungsm.	µ Mol Rh/ g Kieselgel
<u>18a</u>	40	CH Cl 2 2	16.6
<u>18b</u>	40	CH Cl 2 2	8.9
<u>18c</u>	60	CH Cl 2 2	20.0
<u>18d</u>	60	MeOH	3.0
<u>18e</u>	100	CH Cl 2 2	17.0
<u>18f</u>	100	EtOH/CH Cl 2 2	8.6



Schema 5: Syntheseweg der polymeren

Rhodium-Pyrphos-Komplexe **18a-f**

1.5.2.2. Heterogen-Hydrierungen von Z- α -Acetamidozimtsäure und -ester
mit den in 1.5.2.1. dargestellten Komplex-Katalysatoren

Sämtliche Hydrierungen wurden in Methanol bei Raumtemperatur und einem Anfangsdruck von 50 bar H₂, wie im experimentellen Teil beschrieben, durchgeführt. Um einen Vergleich der Reaktionsfähigkeit der heterogenen Katalysatoren mit dem homogenen Monomeren zu erhalten, setzten wir unter gleichen Reaktionsbedingungen auch den Homogenkatalysator 17 um, die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 10 und 11 aufgeführt.

Tabelle 10: Hydrierung von Z- α -Acetamidozimtsäure

Katalysator	Substrat:Rh	Umsatz	Reaktionszeit	optische Ausbeute
<u>17</u>	1000	100%	3h	90.6%
<u>18a</u>	603	100%	über Nacht	92.7%
<u>18b</u>	667	54%	4 Tage	81.8%
<u>18c</u>	758	100%	18h	94.2%
<u>18d</u>	968	100%	17h	92.3%
<u>18e</u>	525	64%	20h	89.4%
<u>18f</u>	1065	100%	72h	90.5%

Die heterogene Hydrierung der Säure verlief in vier der sechs untersuchten Fälle mit besseren optischen Ausbeuten als die analoge Homogen-Hydrierung, was möglicherweise auf Wechselwirkungen des Silyl-Restes mit dem Rhodium im Komplex 17 zurückzuführen ist, aber auch auf der Abtrennung von im Rhodium-Komplex enthaltenen Verunreinigungen im Verlauf der Darstellung der polymeren Verbindungen beruhen kann. Das Erreichen der optischen Ausbeuten von 94.2% bei der Hydrierung von Z- α -Acetamidozimtsäure und 99.5% bei der Hydrierung des Z- α -Acetamidozimtsäuremethyl-

esters ist unseres Wissens bis jetzt das beste Ergebnis im Fall der Heterogen-Hydrierung von Acrylsäurederivaten.

Tabelle 11: Hydrierung von Z- α -Acetamidozimtsäuremethylester

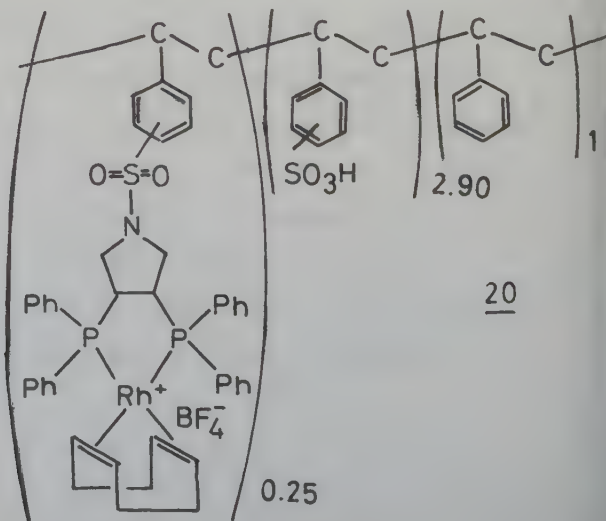
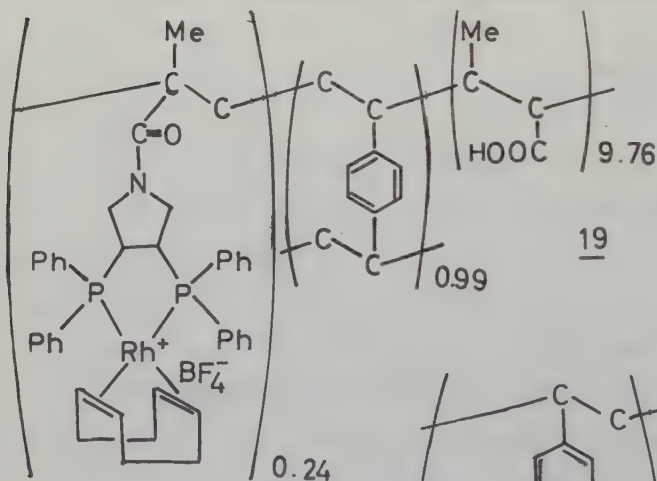
Katalysator	Substrat:Rh	Umsatz	Reaktionszeit	optische Ausbeute
<u>17</u>	968	100%		99.4%
<u>18a</u>	640	100%	24h	99.5%
<u>18b</u>	499	95%	17h	94.3%
<u>18c</u>	619	87%	20h	79.8%
<u>18d</u>	971	65%	20h	89.8%
<u>18e</u>	521	100%	72h	89.3%
<u>18f</u>	1051	70%	42h	81.8%

Ein direkter Einfluß der Porengröße des Kieselgels bzw. des Rhodium-Gehalts auf die Aktivität bzw. Selektivität der Katalysatoren konnte weder bei der Hydrierung der Säure noch des Esters festgestellt werden. Augenfällig ist, daß derjenige Katalysator, welcher die Säure mit der besten optischen Ausbeute hydriert, die kleinsten optischen Ausbeuten bei der Hydrierung des Esters liefert und umgekehrt; eine Erklärung dafür können wir nicht geben.

1.5.3. Heterogene Hydrierungen unter Verwendung von an Ionenaustauscher gebundenen Rh-Pyrphos-Komplex-Katalysatoren

1.5.3.1. Darstellung der Katalysatoren

Um die relativ aufwendige Synthese der in Kap. 1.5.2.1. beschriebenen Komplexe zu umgehen, suchten wir nach weiteren Möglichkeiten, die homogenen Rhodium-Bisphosphan-Komplexe an im Handel befindliche Polymere zu binden. Aufgrund ihrer funktionellen Gruppen erschienen uns makroretikuläre Ionenaustauscher als die geeigneten Träger. Dazu führten wir den Carbonsäureaustauscher Amberlite IRC 50 und den Sulfonsäureaustauscher Amberlyst 15 in die entsprechenden Anhydride über und brachten diese mit dem $[\text{Rh}(\text{Pyrphos})(\text{COD})]\text{BF}_4$ -Komplex 11 zur Reaktion. Die entstandenen polymeren Komplexe 19 und 20 wurden mit Acetamidozimtsäure auf ihre Verwendbarkeit als heterogene Hydrierkatalysatoren untersucht.



1.5.3.2. Hydrierung mit den in Kap. 1.5.3.1. beschriebenen Katalysatoren

Unter den üblichen Reaktionsbedingungen (50 bar H_2 , MeOH, RT) verliefen die Hydrierungen von Z- α -Acetamidozimtsäure nur sehr langsam, was auf eine Konkurrenz der Carboxyl- bzw. Sulfoxygruppen der Ionenaustauscher mit dem Substrat um die Koordination am Rhodium zurückzuführen sein kann. Noch im Ionenaustauscher vorhandenes Cl^- - bei der Bildung des Anhydrids eingelagert - das im Verlauf der Hydrierung an das Rhodium koordiniert kann auch nicht ausgeschlossen werden. Zudem muß berücksichtigt werden, daß das Polymere in MeOH nur wenig quellen kann.

Neben dem N-Acetyl-(S)-phenylalanin entstand meistens, in wechselnden Mengen der Methylester - durch Katalyse des Ionenaustauschers.

Daneben konnten in nahezu allen Fällen Nickelsalze - aus dem Autoklavenschweiß - im Produktgemisch nachgewiesen werden. Um das Herauslösen von Nickel zu vermeiden, hydrierten wir 12a unter Verwendung des Katalysators 20 in einem Präparateglas; dabei wurde die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Hälfte reduziert.

Die besten optischen Ausbeuten lagen mit 76.1% (Kat. 19) und 78.4% (Kat. 20) deutlich unter den bei der Hydrierung von 12a bisher erzielten Enantiomerenüberschüssen.

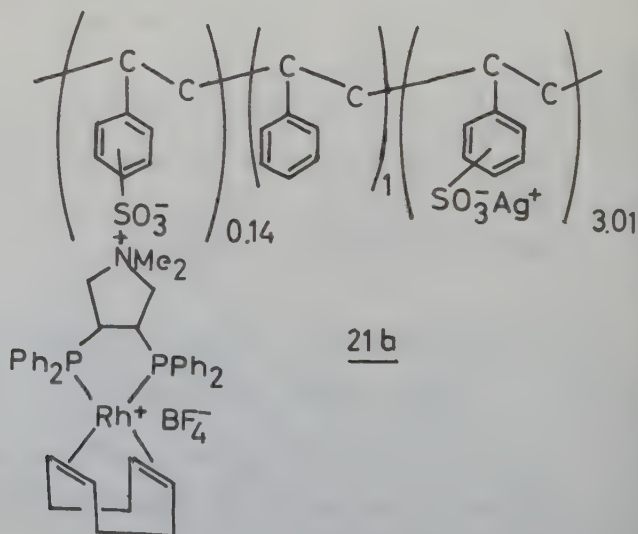
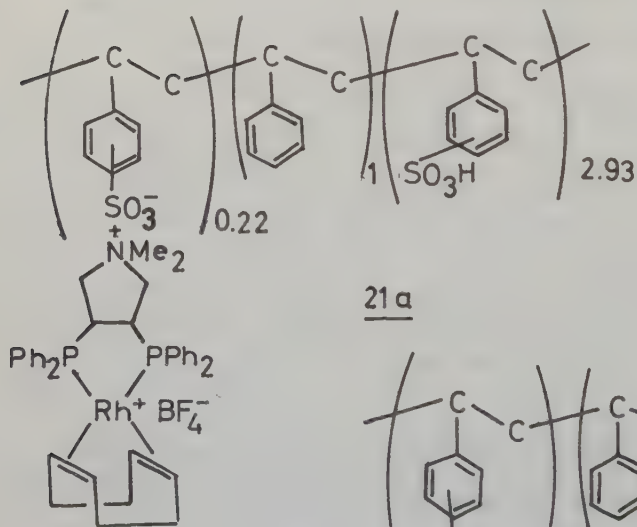
Die geringen Aktivitäten und Selektivitäten, verbunden mit dem Auftreten von Zweitprodukten, welche die bei der Homogenkatalyse verwendete "nasse Aufarbeitung" nötig machen, zeigen, daß diese beiden Katalysatoren für die Hydrierung von 12a unbrauchbar sind.

1.5.4. Heterogene Hydrierungen unter Verwendung des ionisch an polymere Träger gebundenen Komplexes 11f als Katalysator

Eine Möglichkeit der raschen Fixierung auf polymere Träger ist die Anlagerung ionischer Katalysatoren an Ionenaustauscher. Sie bietet

gegenüber kovalent gebundenen polymeren Katalysatoren den großen Vorteil der leichten Abtrennbarkeit des Übergangsmetallkomplexes vom Träger, wenn der Katalysator verbraucht ist (113).

Durch Austausch eines Teils der Protonen des stark sauren Ionen-austauschers Amberlyst 15 (siehe Kap. 1.5.3.1.) gegen [1,1-Dimethyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)pyrrolidinium-1,5-cyclooctadien-rhodium]bis-tetrafluoroborat 11f erhielten wir den polymeren Katalysator 21a mit einem Gehalt von von ca. 0.24 mMol Rh/g (möglicherweise wurde auch das zweite BF_4^- -Ion ausgetauscht). Zur Vermeidung einer Reaktion mit dem Autoklavenmaterial führten wir alle Hydrierungen in Präparat-⁴gläsern durch, die in die Autoklaven eingesetzt wurden.



Unter einem Anfangsdruck von 50 bar H_2 wurde die Zimtsäure 12a in Methanol mit einer optischen Ausbeute von 88.5% hydriert, der Ester 12o nur mit 71.4%. Die Reaktionslösungen waren nach der Hydrierung farblos. d.h. die Bindung des Katalysators ist unter den gewählten Katalysebedingungen stabil. Obwohl im Katalysator 21a in etwa die gleiche Konzentration an Säureprotonen wie im Katalysator 20 vorliegt, wurde bei der Hydrierung von 12a kein Ester gebildet.

Einen Vergleich der Aktivität und Selektivität von monomerem Katalysator 11f und Polymerem 21a ermöglicht Tabelle 12.

Tabelle 12: Vergleich von Aktivität und Selektivität der Katalysatoren
11f und 21a

Substrat	Katalysator	Rh:Substrat	Substrat [mMol]	Reaktions- zeit [h]	Umsatz [%]	ee [%]
<u>12a</u>	<u>21a</u>	780	5.04	16.2	90.9	88.5
<u>12a</u>	<u>11f</u>	1186	5.22	ca 60	100	87.8
<u>12b</u>	<u>21a</u>	263	5.06	22.75	87.7	71.5
<u>12b</u>	<u>11f</u>	925	4.88	1.00	100	95.7

Es wird deutlich, daß durch die Anlagerung an das Polymere Aktivität und Selektivität des Katalysators bezüglich der Hydrierung des Esters drastisch verringert werden; die Selektivität für die Hydrierung der Säure aber nicht beeinflußt wird.

Silbersalze beschleunigen ebenso wie Nickelverbindungen die homogene katalytische Hydrierung von Zimtsäure (74). Um diesen Effekt auch bei der heterogenen Katalyse ausnutzen zu können, belegten wir den Ionenaustauscher Amberlyst 15 mit Ag^+ . Durch anschließenden teilweisen Ionenaustausch gegen den Komplex 11f erhielten wir den polymeren

Katalysator 21b mit einem Rhodium-Gehalt von ca. 0.12 mMol Rh/g und einem Ag : Rh-Verhältnis von ca. 20.

Dieser Katalysator erfüllte die an ihn gestellten Erwartungen nicht: eine Aktivitätssteigerung wurde bei der Hydrierung von 12a nicht festgestellt. Die nach der Hydrierung dunkelbraune Reaktionslösung deutet auf eine Reduktion des Silbers hin. Bei einem Rh : Substrat-Verhältnis von 530 (9.89 mMol 12a) wurde die Zimtsäure während einer Reaktionszeit von 21.5 h in MeOH nur zu 83.8% hydriert, das Hydrierprodukt bestand zu 16.6% aus dem Methylester 13b.

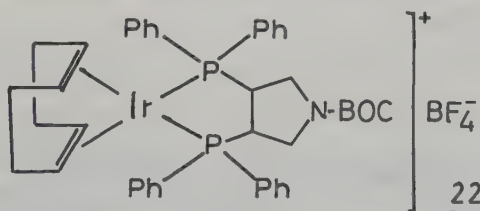
1.6. Versuche zur Hydrierung von Dehydroaminosäurederivaten mit

[1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-1,5-cyclooctadien-iridium]-tetrafluorborat

Die Aktivitätsunterschiede kationischer $[\text{Ir}(\text{I})\text{P COD}]^+_{2}$ -Komplexe sind bezüglich der Hydrierung von mono-, di-, tri- und tetrasubstituierten Alkenen viel geringer als die analoger Rh(I)-Komplexe (114,115,116). Im allgemeinen werden tetrasubstituierte Enamide wie z.B. α -Acetamido- β -methyl-crotonsäuremethylester von Rh(I)-Komplexen nicht hydriert (117).

Quartäre Olefine sind in polaren Lösungsmitteln wie MeOH oder EtOH oft nur wenig löslich, gut aber in CH_2Cl_2 ; daher erweist es sich als vorteilhaft, daß Ir(I)-Katalysatoren - im Gegensatz zu den üblichen Rhodium-Bisphosphan Katalysatoren - auch in CH_2Cl_2 aktive Hydrierungskatalysatoren sind (117).

Um die Selektivität unseres Liganden bei der katalytischen Hydrierung von tetrasubstituierten Olefinen untersuchen zu können, synthetisierten wir den Ir-Komplex 22.



Dazu setzten wir eine Suspension von $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]^+_{2}$ in EtOH mit der doppelten molaren Menge des Liganden 10a um, wobei die vormals orange Reaktionsmischung sofort tiefrot wurde und innerhalb von 45 min alles gelöst war. Beim anschließenden Zugabe einer äquimolaren Menge an ethanolischer AgBF_4 -Lösung fiel nur ein kleiner Anteil des erwarteten AgCl sofort aus. Um einen vollständigen Umsatz zu erzielen, mußte der Ansatz eine Woche bei Raumtemperatur gerührt werden. Die in einigen Fällen beschriebene intermediäre Bildung eines Ir-Ag-Komplexes (118,119) schließen wir in diesem Zusammenhang aus folgenden Gründen aus: Pyrphos

sollte als zweizähliger Ligand rasch zum ionischen $[\text{Ir}(\text{Pyrphos})\text{COD}]\text{Cl}$ -Komplex führen; eventuell freie Koordinationsstellen sollten durch EtOH als koordinierendes Solvens abgedeckt werden.

Leitet man kurzzeitig Wasserstoff in ein entgastes, mit einer CDCl_3 -Lösung von 22 gefülltes NMR-Rohr, erhält man sofort die hellgelbe Farbe des $\text{cis-}[\text{IrH}(\text{COD})(\text{P}^-\text{P})]\text{BF}_4$ -Komplexes (120), die sich innerhalb einer Minute wieder in die rote Farbe des Ir(I) -Komplexes umwandelt. Weiteres Überleiten von H_2 , verbunden mit kräftigem Rühren führt endgültig zu einem Farbumschlag nach hellgelb. Unter den gleichen Bedingungen reagiert der analoge Rhodium-Komplex 11a nicht. Das nach 1.5 h aufgenommene ^1H -NMR zeigt keinerlei Veränderung; nach drei Stunden bei Raumtemperatur besitzt die Lösung noch immer die orange Farbe des Rh(I) .

Die Verbindungen 12b, 12d und 23-24 wurden unter 50 bar H_2 in CHCl_3 mit dem Iridium-Komplex 22 umgesetzt. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 13 aufgeführt.

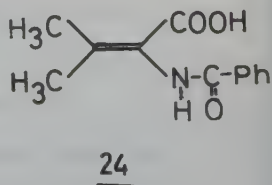
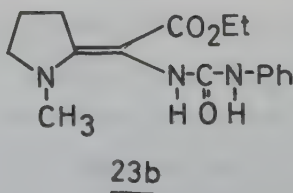
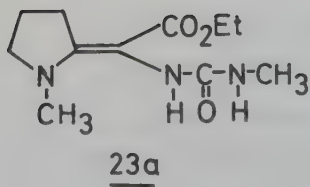
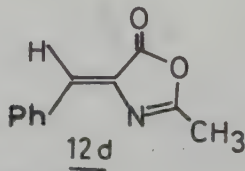
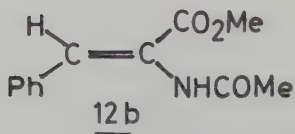


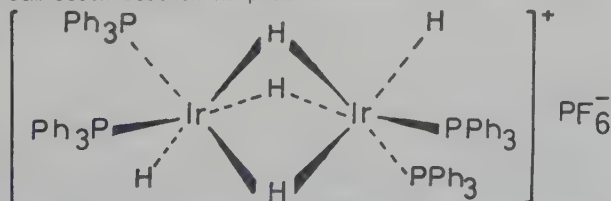
Tabelle 13: Hydrierversuche mit dem Ir-Komplex 22

Substrat	Substrat : Rh	Reaktionszeit und -temperatur	
<u>12b</u>	1086	21 h RT, anschließend 22 h 50°C	keine Reaktion
<u>12d</u>	728	89 h RT, anschließend 12 h 50°C	keine Reaktion
<u>23a</u>	366	21 h 50°C anschließend 22 h RT	Hydrierung
<u>23b</u>	262	18 h 50°C	etwas Hydrierung
<u>24</u>	819	18 h RT, 24 h 50°C	keine Reaktion
<u>24</u> in MeOH	802	18 h RT	keine Reaktion

Die einzige plausible Erklärung, daß die Substrate 23a und 23b im Unterschied zu den anderen Substraten (wenn auch nicht vollständig) hydriert werden scheint darin zu liegen, daß

a) der Iridium-Komplex bei Raumtemperatur nicht aktiv genug ist, um die gewählten Substrate zu hydrieren (es ist bekannt, daß Amin- bzw Carbonylgruppen im Substrat die Aktivität von Iridium-Katalysatoren herabsetzen (121)) und

b) bereits bei Raumtemperatur die Bildung einer inaktiven Ir-Spezies analog dem beschriebenen Komplex



erfolgt (121). Versucht man die Hydrierung anfänglich über längere Zeit bei Raumtemperatur durchzuführen, so kann bereits soviel dieses Komplexes gebildet werden, daß anschließend auch bei erhöhter Temperatur keine Reaktion möglich ist.

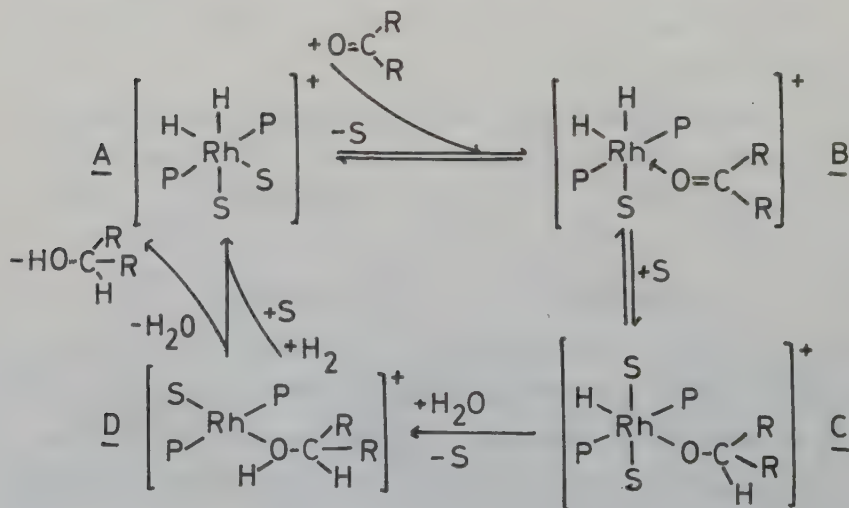
2. Asymmetrische Hydrierung von Ketonen

2.1. Einleitung und Literaturübersicht

Die Hydrierung der C=O-Bindung ist mit dem klassischen Wilkinson-Katalysator nicht möglich (122,123). Anstelle der erwarteten Hydrierung von Aldehyden erfolgte unter Verwendung von dem Wilkinson-Katalysator analogen Komplexen die Decarbonylierung des Aldehyds (124 - 126).

Schrock erhielt mit dem Komplex $[\text{RhH}(\text{PPh Me})_2\text{S}]_2\text{PF}_6$ erstmals einen Katalysator, mit dem eine Hydrierung von Aceton, Acetophenon und Cyclohexanon zum entsprechenden Alkohol möglich war (127). Hierbei wurde eine maximale Beschleunigung der Reaktion durch Zusatz von ca 1 Mol% H_2O festgestellt. Mittlerweile wurden viele chirale Bisphosphan-Komplexe auf ihre Verwendbarkeit bei der C=O-Hydrierung untersucht; die Aktivitäten sind meist nur gering (23, 128-131).

Folgender Mechanismus wird im allgemeinen zur Erklärung der Reaktionsfolge herangezogen (127); einzelne Zwischenstufen konnten isoliert werden (132) (Schema 6).

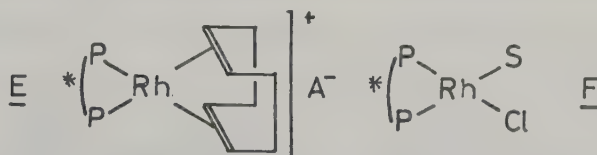


Schema 6: Mechanismus der katalytischen Hydrierung von Ketonen

Demzufolge soll das Wasser als Base die Abspaltung des trans-ständigen Hydrids erleichtern und die Bildung der O-H-Bindung fördern.

Verwendet man jedoch chelatisierende Bisphosphane als Liganden, steht im analogen Alkoholatkomplex C das verbleibende Hydrid in cis-Position zur Alkoholatgruppe und die reduktive Eliminierung des Alkohols sollte begünstigt sein. Entsprechend wurde bei der Verwendung der Katalysatoren $[(BPPM)Rh(COD)]ClO_4$ und $[((-)-Diop)Rh(COD)]ClO_4$ keine Beschleunigung der Reaktion durch Wasserzusatz beobachtet (133).

Die Aktivitäten kationischer Rhodium-Komplexe des Typs E sind gegenüber neutralen in situ dargestellten Verbindungen der allgemeinen Formel F größer (134), da die Koordination eines einfachen Ketons an das



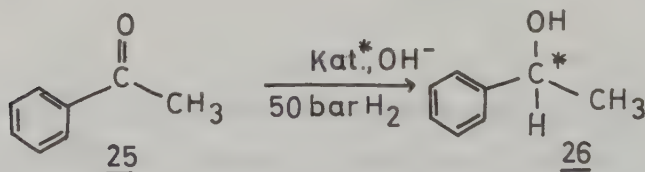
Rhodium(I) im neutralen Komplex weniger bevorzugt ist. Daher wurden die Komplexe F meist unter Basenzusatz eingesetzt (135,136), um das Chlorid zu abstrahieren. Sterisch gehinderte, nicht koordinierende Basen wie DBN führen zu höheren Geschwindigkeitsraten als NEt_3 (135). Das molare Verhältnis der Base gegenüber dem Rhodium übt einen Einfluß auf die Geschwindigkeit aus; die größte Aktivität wurde bei einem $Rh : NEt_3$ Verhältnis von ca 1 : 2 festgestellt (136), was (neben der Bindung des Chlorids) auf einen zusätzlichen, dem H_2O entsprechenden Effekt in Schema 6, hinweist.

Im Gegensatz zur Hydrierung von Acrylsäurederivaten sind nicht nur die Aktivitäten der Komplexe des Typs E und F für die Hydrierung von Ketonen verschieden, vielmehr unterscheiden sich auch die Enantioselektivitäten deutlich voneinander (137). Die Wahl der Lösungsmittel ist aufgrund der unterschiedlichen Koordinationsfähigkeit - und dem damit verbundenen

sterischen Einfluß auf den Übergangszustand - für das Erreichen hoher Enantioselektivitäten von Bedeutung (138).

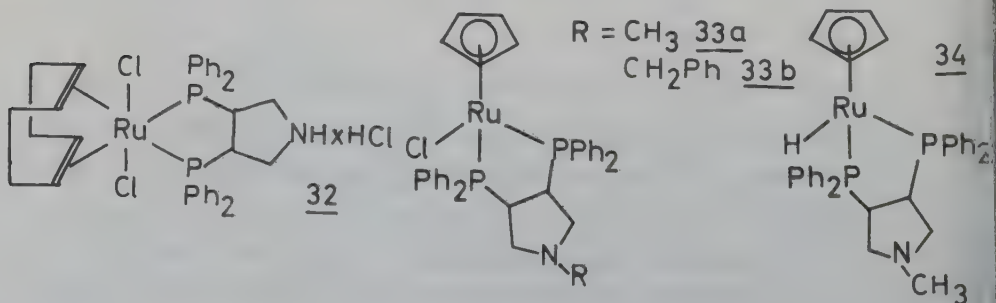
Besonders aktive C=O-Hydrierungskatalysatoren wurden kürzlich dargestellt, indem die Basizität der chiralen Bisphosphane durch Hydrierung der Phenylringe zum Cyclohexylrest erhöht wurde (134,139,140). Neben den Rhodium-Komplexen wurden auch kationische Ruthenium-Arylphosphan-Komplexe eingesetzt (141,142).

Bei unseren Versuchen verwendeten wir neben den Iridium- und Rhodium-Katalysatoren 22 und 11a die nachfolgend beschriebenen Ruthenium-Komplexe. Die Aktivität und Selektivität testeten wir an folgender Reaktion:



2.2. Ruthenium-Pyrphos-Katalysatoren

Durch Umsetzung des polymeren $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}]_n$ mit einem Mol der Pyrphos-Verbindung 8 synthetisierten wir den Komplex 32. Unter den



gewählten Katalysebedingungen erwies sich 32 als instabil und führte aufgrund von Metallabscheidung zur teilweisen Hydrierung des Phenylrings bei 25. In den Verbindungen 33, die wir durch Ligandenaustausch aus dem entsprechenden Bis(triphenylphosphan)-Komplex erhielten, wird das Ruthenium durch den cp-Liganden zusätzlich stabilisiert und eine Zersetzung des Katalysators verhindert; zudem sollte das elektronenreiche Metall die oxidative Addition erleichtern.

In Übereinstimmung mit der pseudotetraedrischen Struktur des Ausgangs-³¹komplexes (143) treten im ³¹P-NMR der Komplexe 33 zwei Dubletts auf, da die beiden Phosphoratome des Chelatliganden durch die im Liganden befindlichen Chiralitätszentren diastereotop sind (Abb. 4).

$$^2J_{P-P} = 47.0 \text{ Hz}$$

$\delta = 69.18 \text{ ppm}$

$\delta = 40.50 \text{ ppm}$

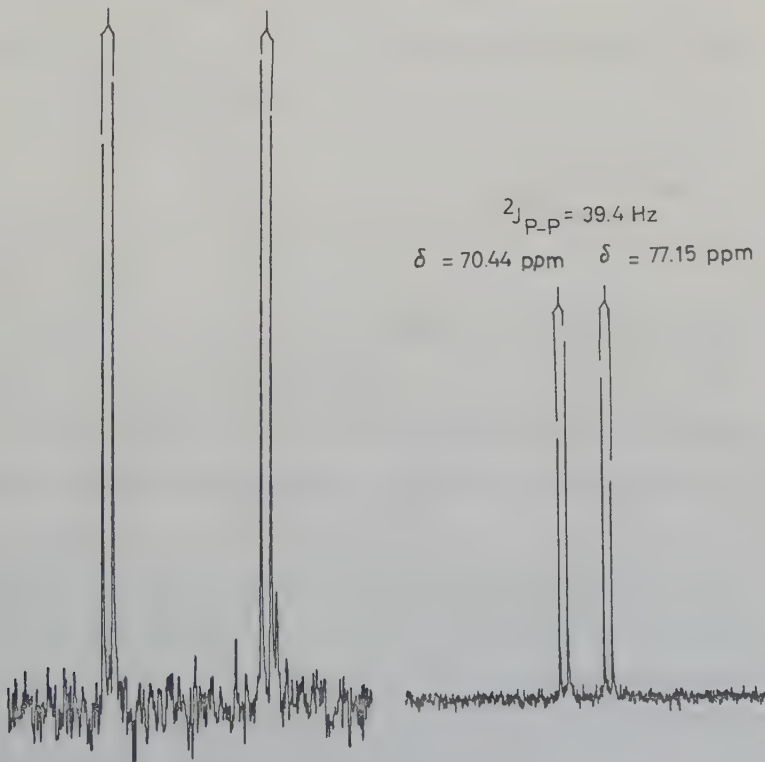


Abb. 4: ³¹P-NMR-Spektren der Komplexe 33a und 34

<u>33a:</u>	δ	= 45.50 ppm, d	J	= 47.0 Hz
	δ	= 69.18 ppm, d		
	P1			
	P2			
<u>33b:</u>	δ	= 45.44 ppm, d	J	= 46.9 Hz
	δ	= 67.82 ppm, d		
	P1			
	P2			

Der Ersatz des Chlorids im Komplex 33 durch ein Hydrid sollte die Basizität des Komplexes verstärken und zu einem aktiveren Katalysator führen. Wir synthetisierten die Verbindung 34 aus 33a durch Reduktion mit LiAlH_4 . Es war nicht möglich, die entstanden Aluminiumverbindungen vollständig abzutrennen. 34 wird im ^{31}P -NMR (in THF) durch die beiden Dubletts bei $\delta = 77.15$ und 70.44 ppm charakterisiert (Abb. 4). Die $J_{\text{P-P}}$ -Kopplungskonstante beträgt 39.4 Hz. Das Protonenspektrum zeigt im Bereich der Hydridprotonen vier gleich intensive Signale ($\delta = -12.18$, -12.50 , -12.60 und -12.95 ppm), entsprechend den durch Kopplung mit den Phosphoratomen erwarteten zwei Dubletts. Die $J_{\text{P-H}}$ Kopplungskonstanten betragen 28.57 und 28.93 Hz, bzw. 38.09 und 38.45 Hz; eine genaue Zuordnung ist nicht möglich (für den entsprechenden dppe-Komplex wird eine Kopplungskonstante von 34 Hz gefunden (144)).

2.3. Druckhydrierungen von Ketonen

Ohne Basenzusatz (wässrige KOH) wurde mit keinem der Katalysatoren und verwendeten Substrate eine Reaktion erzielt. Alle Reaktionen wurden falls nicht anders vermerkt, bei 80°C unter einem Anfangsdruck von ca 50 bar H_2 durchgeführt. Die Base wurde im Verhältnis von Rh : Base ca 1 : 8 zugesetzt. Als Lösungsmittel wurde Isopropanol verwendet. Die bei der Hydrierung von 25 erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 14 enthalten.

Tabelle 14: Druckhydrierung von Acetophenon

Katalysator	Substrat/ Katalysat.	Substrat [mMol]	Reaktionszeit [h]	Umsatz [%]	opt. Ausbeute [%]	
<u>11a</u>	1167	25.7	20	100	11.3	(S)
<u>22</u>	1356	27.4	24	100	14.2	(S)
<u>22*</u>				keine Reaktion		
<u>32</u>	995	41.4	40	100	**	(S)
<u>32</u> + 1.3mÄquiv <u>8</u>	995	46.3	64	92	32.5	(R)
<u>33a</u>	1010	46.2	43	24	14.4	(S)
<u>34***</u>		34.2	17	keine Reaktion		
<u>34</u>			214	86	1.4	(S)

* CH₂Cl₂ als Lösungsmittel

** nach Zersetzung des Katalysators entstanden unter Ru-Metall-Katalyse durch Hydrierung des Phenyls Nebenprodukte; der Drehsinn der Gemische war negativ.

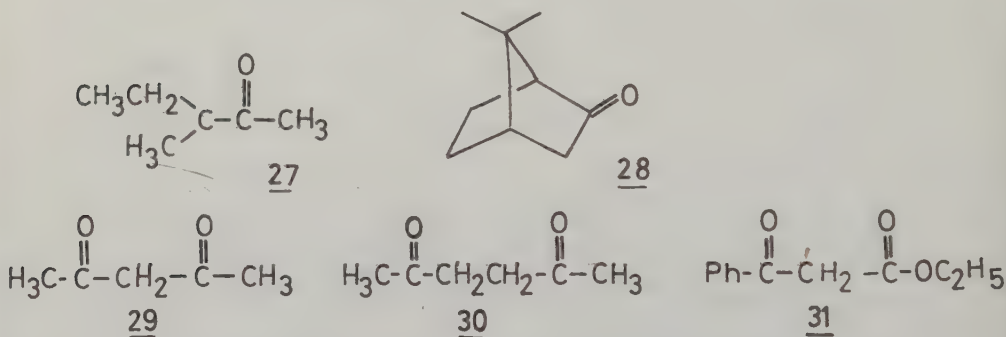
*** Raumtemperatur

Insgesamt sind sowohl die Aktivitäten als auch die Selektivitäten der Katalysatoren im Vergleich zu anderen chiralen Bisphosphanen sehr gering. (Das bisher beste Ergebnis wurde unseres Wissens mit 82% (S) optischer Ausbeute mit einem in situ dargestellten Rh-Komplex des 2,3-Bis(diphenylphosphino)pentan (BDPP) in MeOH erzielt (145).) Der Katalysator 34 erbrachte nicht die gewünschte Aktivitätssteigerung, wobei ein möglicher Einfluß der Al-Verunreinigungen zu berücksichtigen ist.

Der Zusatz von Phosphan zum Katalysator 32 führt zu einem unter Katalysebedingungen stabilen Komplex. Wie in anderen Fällen bedingt eine Zugabe des Liganden eine Herabsetzung der Aktivität. Gleichzeitig wird eine Umkehr der Drehrichtung des Produktes beobachtet. Die Ursache muß

eine Veränderung der räumlichen Anordnung im Übergangskomplex sein; möglicherweise erfolgt der Wechsel vom chelatgebundenen Liganden zum einfach koordinierten.

Isobutylmethylketon 27 wurde mit Hilfe des Katalysators 22 innerhalb einer Reaktionszeit von 114 h zum 4-Methyl-2-pentanol hydriert; der Drehwert betrug $[\alpha]_D = -26.6^\circ$. Eine Hydrierung von Campher 28 war unter Katalyse von 22 nicht möglich.



Mit der Überlegung, daß mehrfach koordinierende Substrate, analog der asymmetrischen Hydrierung von C=C-Bindungen, zur Erhöhung der Enantioselektivität führen sollten, versuchten wir Diketone bzw. Ketoester zu hydrieren. Unter den oben erwähnten Reaktionsbedingungen konnte Acetylacetone 29 von den Katalysatoren 11, 22 und 33a nicht hydriert werden. Als Grund wird die Bildung stabiler Substrat-Komplexe angenommen. Im Gegensatz dazu wurde 2,5-Hexadione 30 mit 22 bei einer Reaktionszeit von 140 h größtenteils in den Dialkohol übergeführt (restliches 2-Hydroxy-5-hexanon konnte nicht abgetrennt werden). Der Drehsinn des Produktgemisches war positiv. Benzoylessigsäureethylester 31 konnte mit den Katalysatoren 11f und 22 nicht vollständig hydriert werden. Neben dem gewünschten 3-Hydroxy-3-phenylpropionsäureethylester entstand auch die entsprechende Säure. Der Drehsinn der erhaltenen Produktgemische differierte: er war positiv bei der Umsetzung mit 22, negativ bei der Katalyse mit 11f.

2.4. Transfer-Hydrierungen

Transfer-Hydrierungen finden großes Interesse, da sie die Möglichkeit bieten, unabhängig von molekularem Wasserstoff Hydrierungen durchzuführen (146). Der Einsatz von Druckgefäßen sowie die Gefahr der leichten Entzündlichkeit des Wasserstoffs - hauptsächlich beim Arbeiten in größeren Maßstäben - können umgangen werden.

Heterogene Metallkatalysatoren wurden bereits in weitem Umfang verwendet (147). Asymmetrische Transfer-Hydrierungen wurden mit chiralen Rhodium- (148), Iridium- (149) und Ruthenium-Komplexbkatalysatoren (150), mit größtenteils geringer Enantioselektivität, durchgeführt. Als Wasserstoffdonor diente in den meisten Fällen ein sekundärer Alkohol, vor allem Isopropanol (131), aber auch cyclische Ether, Hydroaromaten und vereinzelt Ameisensäure (146).

Auch für diesen Reaktiostyp wurde eine Abhängigkeit der Selektivität von der Menge der zugesetzten Base beobachtet (151). Zudem wurde gefunden, daß die Aktivität der Katalysatoren von der Größe des Chelatrings des Bisphosphan-Liganden beeinflußt wird: je größer der Chelatring, umso kleiner ist die Aktivität (152).

Für die Reaktionsfolge werden folgende Reaktionsmechanismen diskutiert: Gemäß J. Blum (153) koordiniert im ersten Reaktionsschritt das prochirale Keton an das Metall, im zweiten Schritt der Wasserstoffdonor (Alkohol) unter Bildung des Metall-Alkoxids. Anschließend erfolgt der Hydrogentransfer vom Alkoxy-Liganden zum koordinierten Keton. Durch die Freisetzung des chiralen Alkohols und des aus dem Donor gebildeten Ketons wird unter Rückbildung des Katalysators der Kreislauf geschlossen. Ebenso ist der von H. Imai (154) vorgeschlagene Mechanismus denkbar, bei dem im ersten Reaktionsschritt die Komplexbierung des Wasserstoffdonors an den Katalysator erfolgt.

Da der Iridium-Komplex 22 unter den zur Druckhydrierung von Ketonen verwendeten Katalysatoren die höchste Aktivität besitzt, setzten wir 22 als Katalysator zur Transfer-Hydrierung ein.

Acetophenon und Isopropanol wurden im Verhältnis von 1 : 2.54 90 Stunden mit 22 und KOH (im Verhältnis von 22 : KOH = 1 : 8) bei 80 °C gerührt. Es wurden 42.91% des Acetophenons hydriert, die optische Ausbeute betrug nur 5.4% (S).

Phenylethanol selbst kann auch als Wasserstoffdonor fungieren und die Reaktion vom Aceton zum Isopropanol ermöglichen. Daher ist es wichtig, das entstandene Aceton aus der Reaktionslösung zu entfernen, um das Gleichgewicht in Richtung des Phenylethanol zu verschieben. Führt man die Reaktion unter leichtem Überblasen mit Argon durch, so wird bei 10.5-stündigem Rühren eine Umsetzung von 66% erreicht, nach 17.5 Stunden 80%. Die optische Ausbeute betrug 7.9 % (S) - im Vergleich zu 14.2 % unter H₂-Druck.

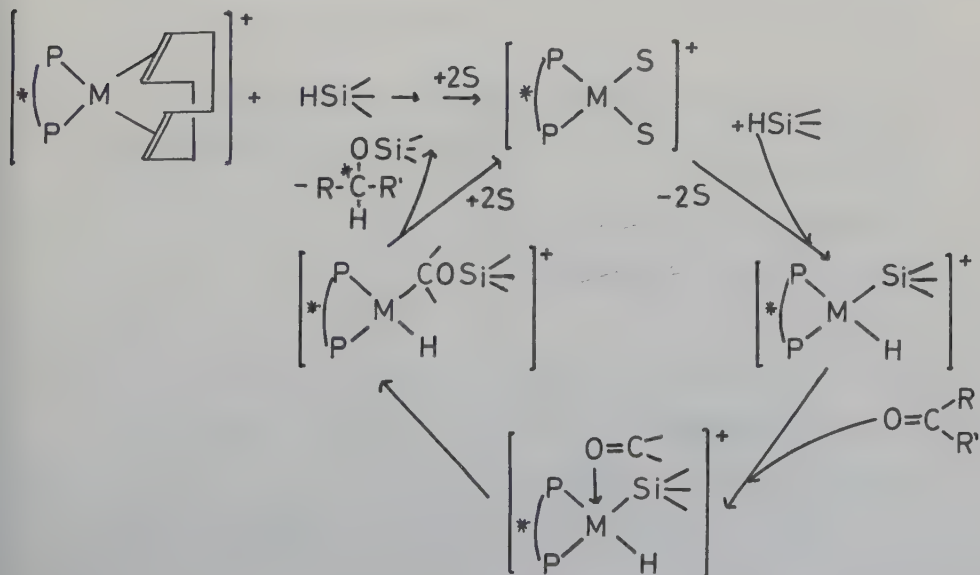
3. Hydrosilylierung von Acetophenon

Die geringe Aktivität der in Kapitel 2.3 zur Hydrierung von Acetophenon verwendeten Katalysatoren erforderte hohe Reaktionstemperaturen und Wasserstoffdrucke - sowie Basenzusatz - um eine Reaktion zu gewährleisten. Zudem erwies sich die Enantioselektivität als relativ gering.

Aus diesem Grund erscheint die Hydrosilylierung von Ketonen mit anschließender saurer Hydrolyse des Silylethers zum Alkohol eine echte Alternative zur direkten Hydrierung.

Asymmetrische katalytische Hydrosilylierungen wurden eingehend untersucht (14,15,155,156), hauptsächlich wurden Alkene und Ketone zur Reaktion gebracht, in wenigen Fällen Imine (157,158). Als Katalysatoren sind Rhodium- (35,45,159,160), Ruthenium- (161), Platin- (162,163), Nickel- (164) und Kupferkomplexe (165) schon unter milden Bedingungen aktiv.

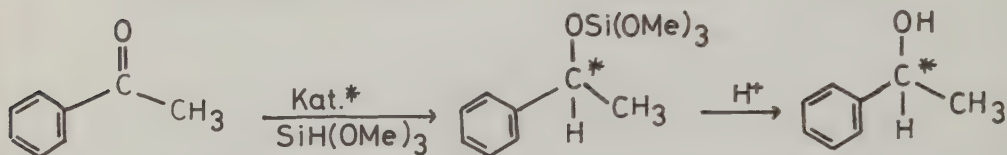
Die Reaktion verläuft mit größter Wahrscheinlichkeit gemäß Schema 7 (166); einzelne Zwischenstufen konnten nachgewiesen werden (167,168).



Schema 7: Mechanismus der katalytischen Hydrosilylierung von Ketonen

In einer Nebenreaktion wurde in einigen Fällen der Silylenolether gebildet (163,169,170), der bei der üblichen Aufarbeitung zur Ausgangsverbindung hydrolysiert wird.

Als Modellreaktion wurde in den meisten Fällen die Hydrosilylierung von Acetophenon untersucht.

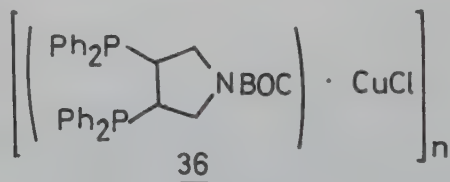


Die Enantioselektivität hängt in großem Maß von dem verwendeten Silan ab: sperrige Reste am Silicium führen zu einer Erhöhung. In vielen Fällen wurde eine Steigerung gemäß

Et SiH $\frac{2}{2}$ < PhMeSiH $\frac{2}{2}$ < Ph SiH $\frac{2}{2}$ < NpPhSiH $\frac{2}{2}$ gefunden (162). Dihydrosilane reagierten schneller als Monohydrosilane.

Die höchste optischen Ausbeute bei der Hydrosilylierung von Acetophenon konnte mit dem Liganden (-)-Diop und Naphthyl-phenyl-Silan mit 90 - 95% ee (S) erreicht werden (171).

Da wir eine leichtere Abtrennung des Silans nach beendeter Reaktion anstrebten, verwendeten wir ausschließlich Trimethoxysilan 35. Neben dem Rhodium-Komplex 11a, dem Iridium-Komplex 22, der Ruthenium-Verbindung 33a testeten wir den Kupfer-Komplex 36 als Katalysatoren bei der Hydrosilylierung von Acetophenon.



Durch die drei Methoxygruppen wurde die Reaktivität von 35 so stark herabgesetzt, daß lange Reaktionszeiten in Kauf genommen werden mußten. Die Ergebnisse der Katalysen sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15 Hydrosilylierung von Acetophenon mit Trimethoxysilan

Katalysator	Substrat/ Katalys.	Substrat [mMol]	Reaktions- temp. [°C]	Reaktions- zeit [h]	Umsatz [%]	ee [%]
<u>11a</u>	1011	18.8	RT	19 Tage	12.10	6.6*
<u>11a</u>	999	21.4	80	64	43.10	9.0*
<u>11a</u> **	1008	24.0	80	166	43.00	16.8*
<u>22</u>	1000	21.0	RT	19 Tage	37.17	16.0*
<u>22</u>	1022	27.4	80	69	73.52	4.3*
<u>33a</u>	1010	38.5	80	300	6.6	***
<u>36</u> ****	1002	44.5	118 h bei RT und 23 h bei 80°C			keine Reaktion

* Eine Korrektur von $[\alpha]_D$ bezüglich der Änderung durch Acetophenon wurde nicht vorgenommen.

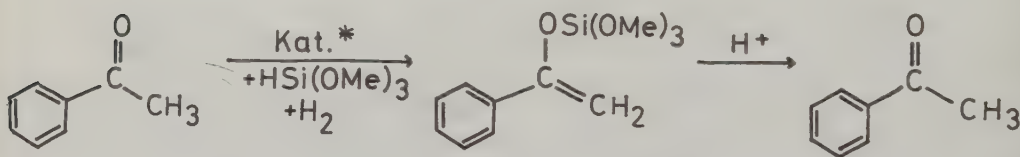
** Entgegen allen anderen Umsetzungen mit einem Silan : Substrat-Verhältnis von 1.03, wurde hier eine Verhältnis von 2 verwendet.

*** Zu wenig Substanz zur Bestimmung des Drehwertes.

**** Katalysator war nicht stabil, Metallabscheidung.

In allen Fällen wurde (R)-1-Phenylethanol isoliert (die direkte Hydrierung von Acetophenon liefert das (S)-Enantiomer). Die Selektivität zeigte eine große Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der Menge des zugesetzten Silans. Durch Temperaturerhöhung konnte die Aktivität zwar gesteigert werden, die Selektivität wurde dadurch drastisch verringert. Ein großer Überschuß an Silan führte zu einer deutlichen Erhöhung der optischen Ausbeute.

Bei der Zugabe des Silans zum in Acetophenon gelösten Rh-Komplex wurde sofort eine Gasentwicklung beobachtet. Zur Bestimmung der Gasmenge wurde in einem Fall eine Gasbürette angeschlossen (während des Erwärmens auf 80°C wurde die Gasbürette vom System abgetrennt und der Überdruck über einen Blubberer abgeleitet); es konnten 210 ml (9.37 mmol) Gas abgefangen werden, entsprechend 43% des eingesetzten Acetophenons. Die Gasentwicklung war innerhalb der ersten 24 Stunden konstant (179 ml). Es ist wahrscheinlich, daß durch die Bildung des Silylenolethers Wasserstoff abgespalten wurde.



Dies ist auch eine Erklärung für die geringen Umsatzraten, da bei der Hydrolyse des Silylenolethers Acetophenon gebildet wird.

Der Kupferkomplex 36 war unter den gegebenen Reaktionsbedingungen weder stabil, noch aktiv.

4. Cross-Coupling Reaktionen von Grignardverbindungen und organischen Halogeniden unter Verwendung von Kobalt-, Nickel- und Palladium-Pyrphos-Katalysatoren

4.1. Einleitung und Literaturübersicht

Einer der grundlegenden Reaktionstypen, welche die Bildung neuer C-C-Bindungen ermöglichen, ist die Übergangsmetall katalysierte Reaktion verschiedener organischer Systeme. Die Cross-Coupling-Reaktion organometallischer Verbindungen mit organischen Halogeniden oder anderen Elektrophilen ist dabei eine der effektivsten Synthesen (172).

Bereits 1941 wurde eine Katalyse durch Nickelsalze bei der C-C-Verknüpfung zwischen organischen Halogeniden und Grignardverbindungen beschrieben (173). Anstelle der Grignardverbindungen finden auch Li- (174), Al- (175), Sn- (176-179), Zr- (180) und Zn-Organyle (174,175) Verwendung; Nickel kann z.B. durch Pd-, Cu-, Co- oder Fe-Komplexe ersetzt werden (20,21,181,182).

Über eine gezielte asymmetrische Synthese unter Verwendung des Systems: Nickel-Katalysator, Grignardverbindung, Halogenid, berichteten erstmals 1973 G. Consiglio (183) und 1974 M. Kumada (184). Beide setzten den Komplex $\text{Ni}(\text{diop})\text{Cl}_2$ als Katalysator ein. Consiglio brachte unter anderem sec.-Butylmagnesiumchlorid und Phenylbromid zur Reaktion und erhielt nach 260 h Reaktionszeit (R)-sec-Butylbenzol mit 17% ee. Sec.-Butylmagnesiumchlorid und Phenylbromid ließ Kumada unter Ni-Katalyse reagieren und isolierte (R)-sec.-Butylbenzol mit 20% Ausbeute und einem Enantiomerenüberschuß von 14.8%.

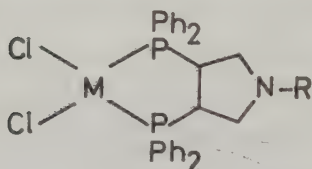
Obwohl mit diesen Reaktionen optische Ausbeuten bis zu 94% erzielt wurden (185), sind sie im Vergleich zu den asymmetrischen Hydrierungen in nur geringem Maß untersucht. Die Einflüsse der einzelnen Reaktanden auf die Aktivität und Selektivität der einzelnen Katalysatoren sind

weitgehend unbekannt.

4.2. Synthese der Kobalt-, Nickel- und Palladiumkomplexe und Reaktion des Palladiumkomplexes 39b mit AgBF₄

4

Als Katalysatoren stellten wir die folgenden Co-, Ni- und Pd-Komplexe aus CoCl₂, NiCl₂ (gemäß modifizierter Literaturmethode (186) bzw. cis-Dichloro-1,5-cyclooctadien-palladium dar.



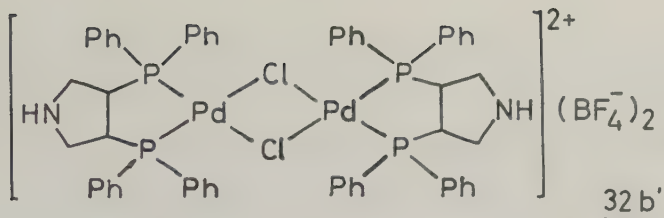
M = Co, R = BOC	<u>37</u>
= Ni	= BOC <u>38</u>
= Pd	= H <u>39a</u>
= Pd	= BOC <u>39b</u>

Analog den ³¹P-NMR-Signalen der Rh- und Ir-Komplexe 11a und 22 können nur bei dem Komplex des schwereren Elements Pd die beiden N-C=O-Rotameren unterschieden werden; die Verbindung 38 erscheint als Singulett mit einer Halbwertsbreite von ca 25 Hz.

Vom Kobalt-Komplex 37 konnten wir im Bereich zwischen -100 und + 100 ppm bei Raumtemperatur weder in CD Cl₂ noch in DMSO Phosphorsignale erhalten. Ein Hochtemperaturspektrum (90°C in DMSO) ließ im Bereich von ca +20 ppm ein sehr breites Signal vermuten.

Rührt man den Komplex 39b mit einem Moläquivalent AgBF₄ in CH₂Cl₂, so erhält man die Verbindung 39b'. Die Analysenwerte und das im IR auftretende Bild des unkoordinierten BF₄⁻Ions (187,188) lassen auf folgende dimere Struktur schließen.

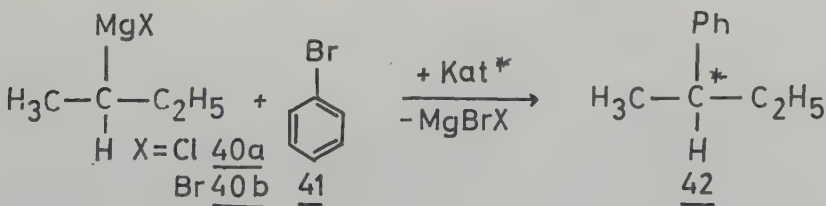
4



Im Bereich der Pd-Cl Schwingungen ($260\text{--}340\text{cm}^{-1}$) findet man anstelle der erwarteten zwei Schwingungsbanden für obige Struktur mehrere Banden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Multipllett zwischen 25.21 und 46.68 ppm. Dieser Befund deutet auf dimere oder polymere Verbindungen mit zusätzlicher Koordination des Pyrrolidin-Stickstoffs hin.

4.3. Cross-Coupling-Reaktionen

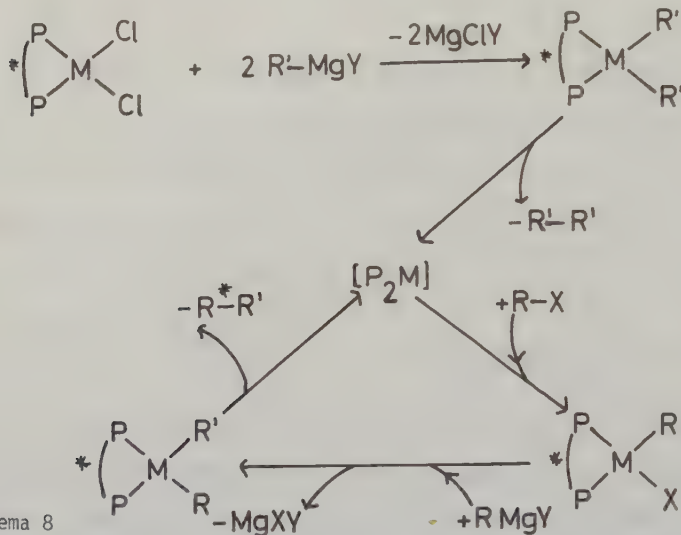
Um einen Vergleich der Selektivität unserer Katalysatoren mit anderen chiralen Bisphosphan-Katalysatoren ziehen zu können (siehe auch Tab. 1, S. 3) beschränkten wir uns anfangs auf die Modellreaktion von sec-Butylgrignard 40a,b und Brombenzol 41 mit obigen Katalysatoren.



Da sec.-Butylgrignard selbst chiral ist, stellt diese Reaktion keine asymmetrische Synthese im eigentlichen Sinn dar, d.h. es wird kein neues Chiralitätszentrum gebildet.

Der detaillierte Reaktionsmechanismus ist im Augenblick noch nicht geklärt. Es erscheint plausibel, daß die Reaktion wie in Schema 8 dargestellt abläuft (189). Analoge Zwischenstufen konnten isoliert

werden (190). Es ist aber auch durchaus denkbar, daß im ersten Schritt des Zyklus die Grignardverbindung addiert wird und erst im darauffolgenden Schritt die Reaktion mit dem Halogenid erfolgt.



Schema 8

Bei der Reaktion des Katalysators mit der racemischen Grignardverbindung wird ein Enantiomer bevorzugt, d.h. rascher an den Katalysator gebunden und reagiert dort mit dem Elektrophil. Eine Anreicherung dieses Produktenantiomeren ist aber nur dann möglich, wenn die Racemisierung von 40 schneller ist als die Reaktion mit dem Katalysator und das bevorzugte Enantiomer in ausreichender Menge nachgebildet werden kann.

Alle C-C-Verknüpfungen führten unter Katalyse von (R,R)-Pyrphos-Komplexen zum (R)-2-Phenylbutan. Die Ergebnisse sind in Tab. 16 aufgeführt. Die Komplexe 37 und 39b waren unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu wenig aktiv um 42 in zur Bestimmung der optischen Ausbeute ausreichendem Maß zu isolieren.

Die optische Ausbeute hängt in starkem Maß von dem Halogenid der Grignardverbindung ab: Bromid verlangsamt die Reaktion zwar deutlich, ermöglicht aber eine Verdoppelung der optischen Ausbeute. Auch durch den Verdünnungsgrad kann die optische Ausbeute beeinflusst werden. Im Versuch Nr 2 wurde die Ethermenge gegenüber 1 ungefähr verdoppelt, was einen Rückgang der optischen Ausbeute um 10% zur Folge hatte.

Tabelle 16: Übergangsmetall katalysierte Reaktion der Grignardverbindungen 40a,b mit Brombenzol

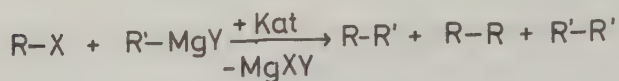
Vers.Nr.	Katal.	Grignard	Grignard/ Halogenid	Halog./ Katal.	Reaktions- zeit [h]	ee [%]	Umsat an Hal. [%]
1	<u>38</u>	<u>40a</u>	1.12	492	16.0	31.1	100
2*	<u>38</u>	<u>40a</u>	1.13	500	18.5	21.8	71
3	<u>38</u>	<u>40a</u>	1.10	500	18.3	28.9	100
4	<u>39b</u>	<u>40a</u>	1.30	500	143.0	--	8
5	<u>37</u>	<u>40a</u>	1.09	487	64.0	**	10
6	<u>38</u>	<u>40b</u>	1.26	978	66.0	61.1	80
7	<u>39b</u>	<u>40b</u>	1.13	1008	66.0	**	5

Im allgemeinen wurde der Katalysator vorgelegt, auf 5°C gekühlt, die Grignardverbindung als 2-molare Etherlösung zugegeben, Brombenzol zugetropft und bei RT gerührt (bei den Ansätzen 2, 6 und 7 wurde der Grignard zugetropft).

* Zusatz von 10 ml Ether

** zu wenig Substanz zur Bestimmung der opt. Ausbeute

Die bei Cross-Coupling Reaktionen oft in großen Mengen anfallenden Nebenprodukte des Homo-Coupling wurden in diesem System nicht beobachtet.



Bei den durch die Verbindungen 38 und 39b katalysierten Reaktionen von 40a mit Benzylchlorid 43 (im Verhältnis von 1:1, 43 : Kat. = 1000) erhielten wir unter den in Tab. 16 angegebenen Reaktionsbedingungen als Hauptprodukt 1,2-Diphenylethan 44, das gebildete 1-Phenyl-2-Methylbutan 45 drehte nicht.

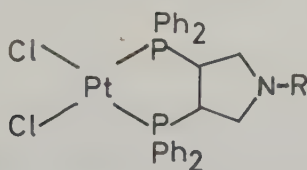
5. Platin- Gold- und Rutheniumkomplexe

5.1. Platin-Pyrphos-Komplexe

Im Hinblick auf die mögliche Verwendbarkeit als Hydroformylierungs-katalysatoren (192) setzten wir die Liganden 8, 9 und 10a mit

(PhCN)₂PtCl₂ 46 und K₂PtCl₄ 47 um.

1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin 10a bildet mit einer äquimolaren Menge an 46 bei 13-stündigem Rühren in Benzol erwartungsgemäß den cis-Platinkomplex 48.



48 R = BOC

49b R = HxHCl

Setzt man jedoch 3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-hydrochlorid 8 mit der 1.06 äquimolaren Menge an 46 unter dreistündigem Rückflußkochen sowie dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur um, werden zwei Verbindungen 49a und 49b im Verhältnis von 1:0.2 gebildet. Die Leitfähigkeit des Produktgemisches, in DMSO gemessen, entspricht der eines 1:1 Leiters (193), was auf die Ammoniumgruppe des Liganden zurückzuführen ist. Durch Vergleich mit den ³¹P-NMR- und IR-Daten analoger Verbindungen (Kap. 5.1.1 und 5.1.2.) wird die Verbindung 49b dem cis-Komplex zugeordnet, 49a dem trans-Isomeren. 49a kann, bedingt durch den kleinen P-C-C-P-Chelatring, nicht als Monomeres vorliegen, sondern muß dimer bzw. oligomer sein (Abb. 5) (eine Molekulargewichtsbestimmung konnte aufgrund zu schlechter Löslichkeit nicht durchgeführt werden).

Bisher wurde nur ein trans-kordiniertes 1,2-Bisphosphan beschrieben, nämlich 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) im analogen Pt(dppe)Cl₂ Komplex (194).

In DMSO lagert sich der trans-Komplex im Verlauf von Wochen in den thermodynamisch stabileren cis-Komplex um (Abb. 6).

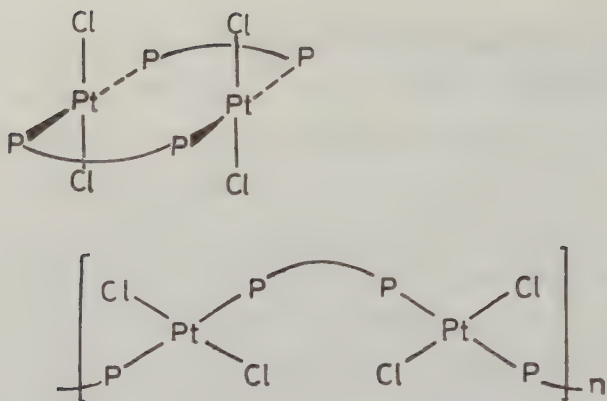


Abb. 5: mögliche Strukturen des Platin-Komplexes 49a

Die Umsetzung von 47 mit 3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin 9 führt zu mehreren Verbindungen, wobei dimere Bisphosphan-Komplexe nicht auszuschließen sind. Im ³¹P-NMR-Spektrum sind drei Phosphorsignale mit den dazugehörigen Platin-Satelliten unterscheidbar, die Pt-P-Kopplungskonstanten liegen alle im Bereich von cis-Verbindungen. Daneben erscheinen weitere intensitätsärmere Signale, denen - falls vorhanden - keine Pt-Satelliten zugeordnet werden können.

5.1.1. ³¹P-NMR-Spektren

In quadratisch planaren Komplexen der allgemeinen Formel $M(PR_3)_2X_2$ wird die M-P-Bindungsstärke der cis- und trans-Isomere durch den verschiedenen Trans-Effekt der jeweiligen trans ständigen Liganden unterschiedlich beeinflusst. Daher kann die J_{Pt-P} -Kopplungskonstante, ein Maß für die Pt-P-Bindungsstärke, zur Unterscheidung verwendet werden: bei cis-Pt(PR₃)₂Cl₂-Komplexen werden für J_{Pt-P} normalerweise Werte von ca. 3500 Hz gefunden, die Kopplungskonstante der trans-Isomeren liegt im Bereich von ca. 2500 Hz. (195-197) Die in Tabelle 17 aufgeführten ³¹P-NMR-Daten der Verbindungen 48, 49a und 49b stimmen mit diesen Werten überein.

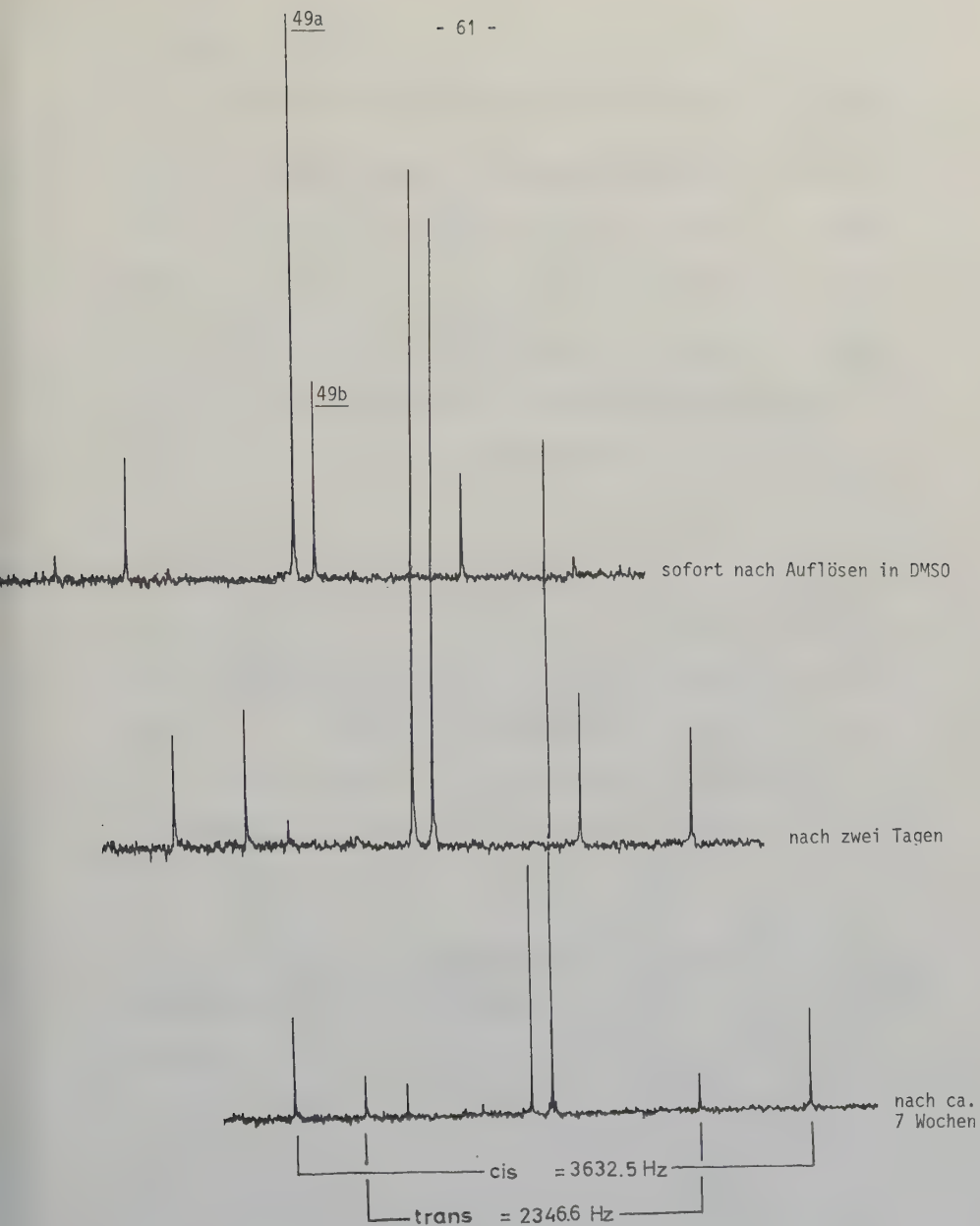


Abb. 6: Umwandlung des trans-Platin(II)-Pyrphos-Komplexes 49a in den cis-Komplex 49b in DMSO

31
Tabelle 17: P-NMR-Daten der Komplexe 48, 49a b

Verbindung	Lösungsmittel	δ (ppm)	J (Hz)	J (Hz)
			Pt-P	P-P
<u>48*</u>	DMSO	18.88	3628.4	10.4
		19.51	3626.6	10.4
<u>49a</u>	DMSO	19.98	2346.6	-
<u>49b</u>	DMSO	15.44	3632.5	-

* AB-System: die angegebenen Werte sind korrigiert.

5.1.2. IR-Spektren

Bedingt durch die unterschiedlichen lokalen Symmetrien der cis- und trans-Isomeren (C_{2v} für cis, D_{2h} für trans) werden bei einem quadratisch-planaren $MPCl_2$ -Komplex für das cis-Isomere zwei Metall-Chlor Streckschwingungsbanden (A_1 und B_1) erwartet, für das trans-Isomere eine Bande (B_g) ($186, 198, 199$).

Die beiden Pt-Cl-Streckschwingungen der Verbindung 48 liegen bei 290 und 312 cm^{-1} , während das Spektrum der Komplexe 49a und b in diesem Bereich drei schlecht aufgelöste Banden bei $261, 296$ und 309 cm^{-1} zeigt.

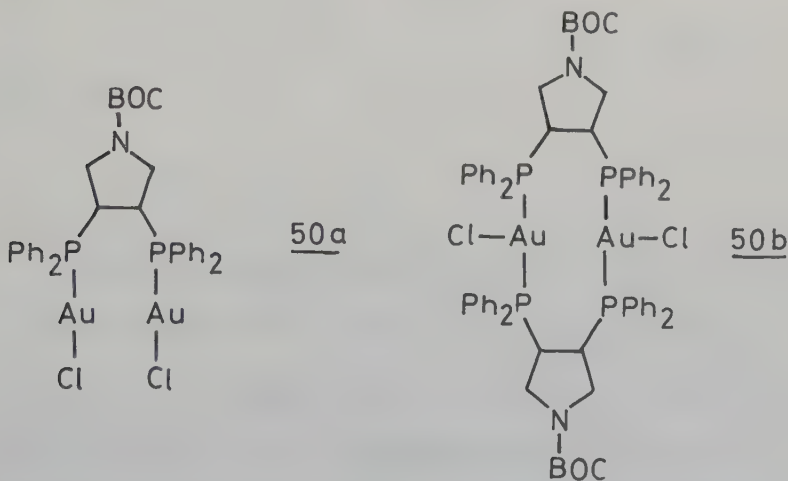
Ein weiteres Indiz für das Vorliegen eines trans-Komplexes in der Verbindung 49 ist die geringe Intensität der δ_{PC} Deformationsschwingung bei 558 cm^{-1} , im Vergleich zur Bande bei 531 cm^{-1} . Im Spektrum der Verbindung 48 sind die Banden dieser Schwingungen ($527, 558\text{ cm}^{-1}$) nahezu gleich intensiv ($200, 201$).

5.2. Umsetzung von 1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin mit Chloro-dimethylsulfid-gold

Gold(I) besitzt vorzugsweise die Koordinationszahl 2 mit linearer Symmetrie. Nur wenige Komplexe der Koordinationszahl 3 oder 4 sind bekannt (202-204). Daher war es von Interesse die Koordination eines zweizähnigen Liganden zu untersuchen.

Nach mehrstündigem Rühren des Liganden 10a mit der äquimolaren Menge an $(MeS)AuCl$ in Methanol fällten wir mit Pentan/Et₂O ein Öl aus, das sich in der Kälte ausrühren ließ. Das IR-Spektrum zeigte im Bereich der Metall-Chlor-Schwingungen eine breite, intensive Bande bei 328 cm^{-1} . Im

³¹P-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) traten zwei Singulets auf im Verhältnis von 1:2.3, entsprechend 2 Verbindungen 50a, 50b, bei $\delta = 16.89$ und 42.69 ppm auf. Wir nehmen an, daß es sich bei der Verbindung 50a um die lineare, phosphorverbrückte Zwischenstufe $(AuCl)_2P^2P$ handelt, die Verbindung 50b der dimere, 3-fach koordinierte Goldkomplex ist.



Die analogen dppe- bzw. dppm-Komplexe wurden bereits beschrieben (205,206).

5.3. Reaktion der Liganden 8 und 9 mit Ruthenium/Kohle unter Wasserstoffdruck

Ru/C ist ein aktiver Katalysator für die Hydrierung von Aromaten (207). Die Hydrierung der Phenylgruppen wurde bei Bisphosphanoxiden mehrfach beschrieben (134,139,140). Wir untersuchten, ob trotz der Wirkung von Phosphanen als Katalysatorgift (208) eine direkte Hydrierung der Phenylgruppen des Pyrphos möglich ist.

Dazu setzten wir Pyrphos 9 und das Hydrochlorid 8 im Autoklaven unter Drucken von 50 bar H_2 in MeOH bei 150°C mehrere Stunden mit Ru/C um. Die Ruthenium : Bisphosphan Verhältnisse sind aus Tabelle 18 ersichtlich.

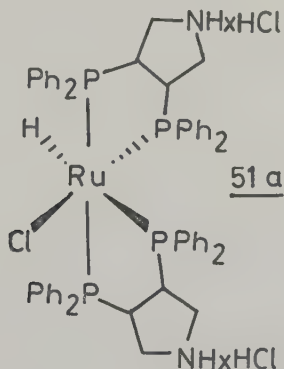
Tabelle 18: Umsetzungen mit Ru/C

Umsetz.	Ligand	Ru : Pyrphos	Reaktionszeit
1	<u>8</u>	0.2	5 h unter H_2 -Druck, davon 2 h bei 150°C
2	<u>8</u>	1.0	7.5 h unter H_2 -Druck, davon 4 h bei 150°C
3	<u>9</u>	2.0	4.5 h bei 150°C

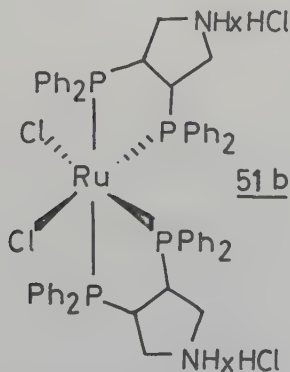
Die Hydrierung der Phenylgruppen konnte in keinem Fall auch nur ansatzweise nachgewiesen werden. In nur einem Fall wurde das Edukt teilweise zurückerhalten.

Bei der Umsetzung 1 erhielt man nach Abtrennen der Kohle über Kieselgur (unter Argon) und Einengen der Reaktionslösung zur Trockene neben dem Edukt 8 eine Verbindung, die im ^{31}P -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) durch zwei Triplets bei $\delta = 50.56$ und 28.13 ppm gekennzeichnet wird (sie fiel innerhalb von zwei Tagen vollständig aus dem Reaktionsgemisch aus). Aus

der Umsetzung 2 konnten wir nur diese Verbindung (51a) - in geringer Ausbeute - isolieren. Das IR-Spektrum des Produktes enthielt bei 2021 cm^{-1} eine Bande entsprechend einer Ru-H-Schwingung und eine Bande bei 289 cm^{-1} die der Ru-Cl-Schwingung zugeordnet wird. Aufgrund Analysen- und IR-Daten ordneten wir 51a folgende Struktur zu:



In chlorierten Lösungsmitteln reagierte 51a zur Dichloro-Verbindung 51b entsprechend dem angegebenen ³¹P-NMR-Spektrum.



Die Komplexe 51a und 51b enthalten ein asymmetrisches Rutheniumatom, daher sollten mit dem optisch aktiven Pyrphos-Liganden Diastereomere auftreten.

Aus der Reaktionsmischung der Umsetzung 3 konnte nach Abfritten der Kohle über Kieselgur nur eine minimale Menge an löslichen Verbindungen mit MeOH und CH₂Cl₂ herausgewaschen werden. Dabei handelte es sich um zwei Verbindungen im Verhältnis von 1 : 1.7. Die ³¹P-NMR-Signale bei $\delta = -3.45$ und -6.01 ppm lagen im Bereich nichtkoordinierter Phosphane. Durch Zusatz der Ausgangsverbindung 9 wurde ausgeschlossen, daß eine der beiden Verbindungen das Edukt war. Aufgrund einer IR-Bande bei 2780 cm^{-1} und einem ¹H-NMR-Signal bei $\delta = 2.26$ ppm wird angenommen, daß eine der Verbindungen das durch Methylierung am Pyrrolidin-Stickstoff entstandene 1-Methyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin 10e ist.

Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Alle Umsetzungen wurden in Schlenkrohren unter nachgereinigtem Argon als Schutzgas durchgeführt; falls dies bei rein organischen Umsetzungen nicht nötig war, wird in der Arbeitsvorschrift darauf hingewiesen. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt, absolutiert und mit Argon gesättigt (209). Luftempfindliche feste Reaktionsprodukte wurden unter Schutzgas durch eine Laborzentrifuge (Macrofuge 6-4, Fa. Heraeus-Christ) mit Polyamideinsätzen für asymmetrische Glasgeräte oder über Fritten mit angesetztem Hahn getrennt.

Zur Kühlung von bei tiefen Temperaturen durchgeführten Reaktionen wurde ein Kryostat eingesetzt.

Alle Hydrierungen wurden mit hochreinem Wasserstoff in Edelstahl-Autoklaven durchgeführt.

Die Trocknung der Substanzen erfolgte an einer Quecksilberdiffusionspumpe.

1.2. Physikalische Messungen

Die physikalischen Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

NMR-Spektren:	Varian EM 360 (¹ H)
	Jeol FX 90 (¹ H)
	Varian FT 80 (³¹ P)
	Bruker WP 200 (³¹ P)

Die NMR-Spektren wurden im allgemeinen von gesättigten Lösungen aufgenommen. Bei ¹H-NMR-Spektren wurde das Lösungsmittel als Standard verwendet, bei

31

P-NMR-Spektren ein externer Standard.

IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 297 (für Übersichtsmessungen
im Bereich von 600 - 4000⁻¹cm)

Perkin-Elmer Modell 325

Röntgenstrukturanalyse: Syntex R 3, Crystallographic System

Drehwerte: Zeiss-Polarimeter LEP A2

Zur Berechnung von $[\alpha]_D$ wurde die Drehwerte

$[\alpha]_{578}$ und $[\alpha]_{546}$ verwendet.

Schmelzpunkte: Schmelzpunktapparat Mel-Temp (Fa Laboratory
Devices) - die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht
korrigiert.

Leitfähigkeit: WTW-Leitfähigkeitsmesser LBR (Fa. Wiss. Techn.
Werkstätten, Weilheim)

1.3. Elementaranalysen

Die C-, H-, N- und S-Analysen der dargestellten Verbindungen wurden im
mikroanalytischen Labor des Instituts für anorganische Chemie der
Universität München durchgeführt.

1.4. Ausgangsverbindungen

Die Edeimetallverbindungen wurden von der Firma Degussa bezogen.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturmethoden dargestellt:

$[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (210), $[\text{Rh}(\text{COD})_2\text{BF}_4]$ (211), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (212)

$\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ (213), $\text{Pt}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ (214), $\text{Au}(\text{SMe})_2\text{Cl}$ (215),

$\text{Ru}(\text{cp})(\text{PPh})_3$ (216), $\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2$ (217),

NaPPh_2 (218), LiPPh_2 (219), HPPh_2 (220),

Z- α -Acetamidozimtsäure (221), N-Benzoyl-dehydrotryptophan (222)

Z- α -Acetamidozimtsäuremethylester wurde von Herrn M. Steimann zur Verfü-

gung gestellt. [1-Benzyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-1,5-cyclooctadien-rhodium]-tetrafluoroborat überließ uns die Fa. Degussa. Literaturzitate zur Darstellung nicht käuflicher, für die Ligandensynthese verwendeter organischer Ausgangsverbindungen sind in den Reaktionsvorschriften angegeben.

1.5. Bestimmung der optischen-Reinheit

Die optischen Ausbeuten wurden aus den Literaturwerten der optischen Rotation der reinen Enantiomeren bestimmt. Der Berechnung des Enantiomerenüberschusses von N-Acetyl-(S)-phenylalanin wurde der Drehwert einer gereinigten Probe zugrunde gelegt, der mit $+ 40.07^\circ$ auf 0.03° mit dem Literaturwert übereinstimmte. Für das reine Enantiomer des N-Acetyl-(S)-phenylalaninmethylesters findet man in der Literatur zwei verschiedene Drehwerte. Beide werden zur Berechnung der optischen Ausbeute verwendet. Wir überprüften den Drehwert durch Veresterung von N-Acetyl-(S)-phenylalanin. Zusätzlich hydrolisierten wir ein Enantiomerengemisch des Esters zur Säure und bestimmten das Enantiomerenverhältnis; dadurch konnten wir auf den Drehwert des reinen (S)-Enantiomers des Esters interpolieren. Mit $[\alpha]_D^{RT} = 16.5 \pm 0.5$ (c = 2, MeOH) lagen die erhaltenen Drehwerte nahe dem von R. Glaser und B. Vainais bestimmten Wert von $[\alpha]_D^{RT} = 15.9$. Daher wurde die optischen Ausbeute an N-Acetyl-(S)-phenylalaninmethylester ausschließlich mit diesem Wertes bestimmt.

Verbindung	$[\alpha]_D^{RT}$ °	c	Lösungsm.	Lit.
N-Acetyl-(S)-phenylalanin	40.1	3.0	MeOH	(223)
N-Acetyl-(S)-phenylalanin-methylester	21.4	1.9	MeOH	(224a)
	15.9	2.0	MeOH	(224b)
N-Benzoyl-(S)-tryptophan	-37.0	1.0	Aceton	(225)
(S)-1-Phenylethanol	-52.5	2.27	CH ₂ Cl ₂	(226)
	-45.5	5.0	MeOH	(227)
(R)-1-Phenylethanol	42.9	Reinsubstanz		(228)
(R)-sec.-Butylbenzol	-17.9	5.0	EtOH	(229)

2.1. Synthese des 3.4 (R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidins

1-Benzyl-2.5-dioxo-3.4-(R,R)-dihydroxypyrrolidin 2

An Luft werden 90.22 g (0.6 Mol) L-Weinsäure mit 65.2 ml (0.6 Mol) Benzylamin versetzt und unter Rühren auf 160°C erhitzt. Das Reaktionswasser dampft dabei ab. Nach ca 30 Minuten wird die braune Flüssigkeit fest und es wird noch ca. 20 Minuten lang Vakuum angelegt. Nach dem Abkühlen digeriert man den noch warmen Kristallbrei mit EtOH und läßt über Nacht stehen. Die Kristalle werden abgesaugt, mit Ethanol nachgewaschen und aus EtOH umkristallisiert.

Ausbeute: 126 g (95% der Theorie)

Schmelzpunkt: 196 -198°C

C H NO Ber. C 59.72 H 5.01 N 6.33
11 11 2
(221.21) Gef. : C 59.04 H 5.12 N 6.28

¹H-NMR (CD₃OD): δ (ppm) = 4.40, s, (2H)
3
= 4.63. s. (2H)
= 4.81. s. (2H)
= 7.29, s, (5H)

1-Benzyl-3.4-(S,S)-dihydroxypyrrolidin 3

15.95 g (420 mMol) Lithiumaluminiumhydrid werden in 500ml Et₂O gelöst.

Zu der Lösung gibt man bei Raumtemperatur auf einmal 15 g (68 mMol)

1-Benzyl-2,5-dioxo-3.4-(R,R)-dihydroxypyrrolidin 2, nach zweitägigem

Rühren bei 35°C wird auf -18°C abgekühlt und 15 ml H₂O zugetropft.

Anschließend wird bei -10°C 15 ml 15%-ige NaOH und schließlich bei 0°C

30 ml H₂O zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Aluminiumhydroxid abfiltriert und in einer Soxhlet-Apparatur 4 Tage lang mit

dem Filtrat extrahiert, der Ether im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im 50 ml Essigester aufgenommen. Die nach Abkühlen auf

-18°C ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit Essigester/Ligroin (1:1) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 9.52 g (72.4% der Theorie)

Schmelzpunkt: 100°C

$[\alpha]_D^{RT} = +7.55^\circ$ (c = 5.00, CHCl₃)

C	H	NO	Ber.	C	68.36	H	7.82	N	7.25
11	15	2							
(193.24)			Gef.	C	70.94	H	7.98	N	7.24

3.4-(S,S)-Dihydroxypyrrrolidin 4

3.86 g (0.02 Mol) der Verbindung 3 werden in 70 ml EtOH gelöst, mit 0.5 g Palladium auf Aktivkohle (10% Pd) versetzt und unter 1 bar Wasserstoffdruck hydriert. Nach Aufnahme der theoretischen Wasserstoffmenge wird der Katalysator abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird im Hochvakuum sublimiert (Badtemperatur 100°C, Druck 1.3×10^{-4} mbar).

Ausbeute: 1.93 g (94% der Theorie)

Schmelzpunkt: 101 - 103°C

$[\alpha]_D^{RT} = +24.9^\circ$ (c = 2.13, EtOH)

C	H	NO	Ber.	C	46.59	H	8.80	N	13.58
4	9	2							
(103.12)			Gef.	C	45.24	H	8.34	N	13.58

1-tert.-Butyloxycarbonyl-3.4-(S,S)-dihydroxypyrrrolidin 5

Zu 3.57 g (34.6 mMol) 3.4-(S,S)-Dihydroxypyrrrolidin 4, in 80 ml EtOH gelöst und auf 0°C gekühlt, werden 9.73 g (44.6 mMol) Di-tert.-butyl-dicarbonat gegeben und über Nacht gerührt. Anschließend wird eine Stunde auf 50°C erwärmt und im Anschluß daran das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus 71 ml Essigester und 173 ml Toluol in der Siedehitze umkristallisiert und bei -20°C vollständig ausgefällt.

Die Kristalle werden abgesaugt, zweimal mit Toluol gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 6.30 g (89.64% der Theorie)

Schmelzpunkt: 163 - 165°C

$[\alpha]_D^{RT} = -21.9^\circ$ (c = 3.065, MeOH)

C₉H₁₇NO Ber. C 53.19 H 8.43 N 6.89
(203.24) Gef. C 53.40 H 8.14 N 7.14

¹H-NMR (CD₃OD): δ (ppm) = 1.46, s, 9H (3 x CH_3)
= 3.20 - 3.62, m, 4H (2 x CH_2)
= 4.03, m, 2H (2 x CH-OH)

1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-(S,S)-di(methansulfonyl)pyrrolidin 6

12.18g (59.9 mMol) 1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-(S,S)-dihydroxy-pyrrolidin 5 werden in 150 ml absolutem CHCl₃ gelöst. Die Lösung wird mit 131.0 mMol absolutem Pyridin versetzt und auf -50°C gekühlt. Dann werden 25g (143.5 mMol) Methansulfonsäureanhydrid auf einmal zugegeben und sofort auf -60°C gekühlt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur kommen gelassen und 24 h lang nachgerührt. Die entstandene bräunliche Suspension wird mit 300 ml CH₂Cl₂ versetzt und dreimal mit einem eiskalten Gemisch von je 50 ml H₂O und 5ml 2n Salzsäure ausgeschüttelt. Danach wird zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand im HV getrocknet.

Ausbeute: 22.23 g (100% der Theorie)

Das Rohprodukt, das noch Spuren von CH₂Cl₂ und CHCl₃ enthält, wird ohne weitere Reinigung für die nächste Verfahrensstufe eingesetzt.

¹H-NMR (CD₃OD): δ (ppm) = 1.48, s, 9H, (-BOC)
= 3.20, s, 6H, (Mes-H)
= 3.7, m, 4H

= 5.2. m, 2H

3.4-(S,S)-Di(methansulfonyl)pyrrolidin-hydrobromid 7

22.23 g (59.8 mMol) des rohen 1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-(S,S)-di-(methansulfonyl)pyrrolidin 6 werden unter leichtem Erwärmen in 250 ml Essigester gelöst. Die geringen ungelösten Anteile werden abfiltriert und mit 50 ml Essigester nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden auf -10°C gekühlt und mit 18 ml einer HBr-Lösung in Eisessig (40% HBr) versetzt. Nach 30 Sekunden beginnt ein weißer Niederschlag auszufallen. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur kommen gelassen und 24h nachgerührt. Dann wird der Niederschlag abgesaugt, dreimal mit Et O₂ gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 19.11 g (94% der Theorie)

C	H	Br	N	O	S	Ber.	C	21.18	H	4.15	N	4.12	S	18.85	
6	14		6	2											
(340.22)							Gef.	C	21.80	H	4.11	N	4.49	S	18.52

3.4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-hydrochlorid 8

4.87 g (15.42 mMol) Natriumdiphenylphosphid x 1.23 Dioxan (aus PPh Cl₂ über das Diphenylphosphan dargestellt) werden in 60 ml absolutem DMF gelöst. Die Lösung wird auf -35°C gekühlt und auf einmal mit 1.4 g (3.95 mMol) 3.4-(S,S)-Di(methansulfonyl)pyrrolidin-hydrochlorid 7 versetzt. Dann wird die Badtemperatur auf -12°C erhöht und 15h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur kommen gelassen und das Lösungsmittel bei einer Badtemperatur von 60°C im HV über eine Brücke abgezogen. Der rote Rückstand wird mit 40 ml entgastem H O₂ versetzt und die wässrige Lösung einmal mit 20 ml und zweimal mit 10 ml Et O₂ ausgeschüttelt. Die vereinigten Et O₂-Phasen werden mit 10 ml 0.4m Salzsäure versetzt und 15h kräftig gerührt. Das ausgefallene Hydrochlorid wird abgesaugt, mit H O₂ und Et O₂ nachgewaschen und im HV

getrocknet.

Ausbeute: 3.12 g (75.11% der Theorie)

$[\alpha]_{\text{D}}^{\text{RT}} = +170^\circ$ (c = 2.8, Ethanol 99%)

C₂₈H₂₈ClNP₂ x 2H₂O Ber. C 65.69 H 6.26 N 2.73
(511.94) Gef. C 65.37 H 6.46 N 2.73

³¹P-NMR (CD₃OD/CH₃OH): δ (ppm) = -15.28, s

¹H-NMR (CD₃OD): δ (ppm) = 3.1, m, 4H

= 3.6 - 4.1, m, 2H

= 7.1 - 7.6, m, 20H

3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin 9

0.708 g (1.49 mMol) des Hydrochlorids 8 werden eine Stunde in

10 ml 0.2M KOH gerührt und anschließend dreimal mit je 20 ml Et₂O

extrahiert. Die vereinigten Et₂O-Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und
im HV vom Ether befreit.

Ausbeute: 0.644 g (98.3% der Theorie)

C₂₈H₂₇NP₂ Ber. C 76.52 H 6.19 N 3.19
(439.48) Gef. C 77.10 H 6.13 N 3.21

$[\alpha]_{\text{D}}^{\text{RT}} = +153^\circ$ (c = 2.35, Ethanol 99%)

³¹P-NMR (CD₃OD): δ = -11.5, s

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ (ppm) = 1.83, s (breit), 1H, (N-H)

= 2.73 - 3.00, m, 4H, (CH₂-N)

= 3.12 - 3.50, m, 2H, (P-C-H)

= 7.08 - 7.56, m, 20H, (Phenyl)

2.2. Darstellung der Pyrphos-Verbindungen 10a-e und 16

1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin 10a

2.54 g (5.78 mMol) der Verbindung 9 werden in 20 ml CH_2Cl_2 / 10 ml H_2O aufgenommen und mit 1.48 g (6.78 mMol) Di-tert.-butyldicarbonat in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, versetzt. Dann rührt man über Nacht bei RT und anschließend eine Stunde bei 50°C. Nach Abkühlen auf RT trennt man die organische Phase ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird in 10 ml Et₂O aufgenommen und das Produkt durch Zugabe eines Gemisches aus 10 ml MeOH und 5 ml H_2O als gelartiger weißer Niederschlag ausgefällt, abgesaugt und bei 60°C im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.1 g (99.7% der Theorie)

C	H	NO	P	x	1	H	O	Ber.	C	71.07	H	6.68	N	2.51	
33	35	2	2		2										
(557.60)									Gef.	C	70.61	H	6.64	N	2.55

¹H-NMR (CDCl_3 / CHCl_3): δ (ppm) = 11.63, s

¹H-NMR (d₆-Aceton): δ (ppm) = 1.38, s, 9H, (-CH₃)
= 2.93 - 4.04 mehrere m, 8H, alle Protonen des Pyrrolidinrings und H_2O
= 7.24 - 7.55, m, 20 H

IR: ν (C=O) = 1692 cm⁻¹

$[\alpha]_D^{RT} = +125^\circ$ (c= 3.6, Toluol)

3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)-1-(β-methoxyethoxyacetyl)pyrrolidin 10b

Zu einer Lösung von 1.005 g (2.28 mMol) der Verbindung 9 in 10 ml CH_2Cl_2 werden 0.19 ml (2.33 mMol) Pyridin zugegeben und auf -20°C gekühlt. Dann gibt man 0.360 g (2.33 mMol) (β-Methoxyethoxy)-essigsäurechlorid zu (aus Methylenglykol und Chloressigsäure synthetisiert (230)) und läßt bei RT übers Wochenende rühren. Nach Zugabe von 20 ml CH_2Cl_2 wird mit 20 ml

H₂O/N₂ ausgeschüttelt, anschließend mit 10 ml 1.7n NaOH. Nach Abziehen des Lösungsmittels der organischen Phase wird der Rückstand mit 5 ml MeOH aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von 10 ml H₂O als Öl gefällt. Durch Abgießen der Mutterlauge und längeres Rühren in 10 ml H₂O kann das Öl ausgerührt werden. Der so erhaltene Niederschlag wird abzentrifugiert, mit H₂O gewaschen und im HV getrocknet. Das Rohprodukt wird in CH₂Cl₂ gelöst und zweimal mit 2n HCl sowie mit H₂O extrahiert. Das CH₂Cl₂ wird abgezogen, der Rückstand in EtOH aufgenommen, mit H₂O gefällt und der Niederschlag abzentrifugiert.

Die sehr hygroskopische Substanz wird tagelang im HV getrocknet.

Ausbeute: 1.068 g (83% der Theorie)

C₃₃H₃₅N₃O₃P₃ x 0.5 H₂O Ber. C 70.20 H 6.43 N 2.48
(564.61) Gef. C 70.08 H 6.43 N 2.41

31

¹P-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = -10.17, s

¹H-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = 3.0 - 4.1, mehrere m, 15H, alle Protonen außer Phenyl-. darunter:

= 3.31, s, 3H, (-OCH₃)

= 3.98, s, 2H, (-N-COCH₃-O)

= 7.13 - 7.60, m 20 H, Phenyl

^{RT}
[α]_D = +110.8° (c = 2.9, Toluol)

3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)-1-(β-methoxyethoxyethoxyethoxyacetyl)-pyrrolidin 10c

Zu einer Lösung von 1.242 g (2.82 mMol) der Verbindung 9 in 10 ml CH₂Cl₂ werden 0.24 ml (2.98 mMol) Pyridin zugegeben. Die Lösung wird auf -20°C abgekühlt und es werden 0.703 g (2.92 mMol) (β-Methoxyethoxyethoxyethoxy)-essigsäurechlorid zugesetzt (ausgehend von Triethylenglykolmono-methylether und Chloressigsäure dargestellt (230)). Nach Erwärmen auf RT und Rühren übers Wochenende werden weitere 10 ml CH₂Cl₂ zugesetzt und

zweimal mit je 10 ml 0.025n HCl/N₂ ausgeschüttelt, anschließend 2x mit je 10 ml H₂O, 2x mit je 10 ml 0.8n NaOH und einmal mit 10 ml H₂O. Dann engt man die organische Phase zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit 10 ml EtOH auf und fällt das Produkt mit Wasser als sehr zähes Öl aus. Die sehr hygroskopische Substanz wird mehrere Tage im HV getrocknet. Ausbeute: 1.756 g (96.7% der Theorie)

C₃₇H₄₃O₅NP Ber. C 69.07 H 6.74 N 2.18

(643.67) Gef. C 70.87 H 6.54 N 2.42

³¹P-NMR (CH₂Cl₂) δ (ppm) = -10.17, s

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) = 2.99 - 4.19, m, alle Protonen außer Phenyl-,
darunter:

= 3.35, s, 3H, (-OCH₃)

= 3.59, m, schmal, 12H (-O-CH₂-CH₂-O)

= 3.99, s, 2H, (-N-CO-CH₂)

= 7.10 - 7.52, m, 20 H, Phenyle

3.4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-formamid 10d

0.801 g (1.82 mMol) Pyrphos 9 werden zusammen mit 20 ml (324 mMol) Ameisensäuremethylester 25 h bei 120°C, 20 bar H₂-Druck im Autoklaven gerührt. Nach Abkühlen auf RT, Entspannen des Autoklaven und Umfüllen des Substanzgemisches in ein Schlenkrohr, erhält man das Formamid durch Abziehen des restlichen Ameisensäuremethylesters im Ölpumpenvakuum. Nach Trocknen im HV wird das Rohprodukt ohne weitere Reinigung verwendet.

C₂₉H₂₇NOP Ber. C 74.51 H 5.82 N 3.00

(467.45) Gef. C 73.31 H 5.38 N 3.11

3.4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)-1-methylpyrrolidin 10e

0.670 g (1.43 mMol) 10d werden in 10 ml THF gelöst und langsam mit einer Suspension von 0.519 g (13.7 mMol) LiAlH₄ in 12 ml THF versetzt. Man

rührt über Nacht bei RT und kocht anschließend eine Stunde unter Rückfluß; hydrolysiert unter Eiskühlung mit 1 ml H₂O, 0.3 ml 15%-iger NaOH und 5 ml H₂O. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt und 3x mit je 10 ml THF gerührt. Die vereinigten flüssigen Phasen werden zur Trockene eingengt, der Rückstand in 10 ml Et₂O/10 ml H₂O aufgenommen und 3x mit je 10 ml Et₂O ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Et₂O-Phasen über Na₂SO₄ erhält man das Produkt durch Einengen zur Trockene in 90% Ausbeute.

C H N P x 1.5 H₂O Ber. C 72.43 H 6.71 N 2.91

29 29 2 2

(480.50)

Gef. C 72.51 H 6.79 N 2.90

31

P-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = -2.42, s

1

H-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = 2.29 - 3.5, m, alle Protonen des Pyrrolidin-rings

= 2.29, s, 3H, (N-CH₃)

= 7.26 - 7.52, m, 20 H, Phenyle

-1

IR: ν (N-CH₃): 2770 cm⁻¹
C-H 3

Terephthalsäure-phenylester-(γ-triethoxysilyl)propylamid 15

6.37 g (20 mMol) Terephthalsäurediphenylester 14 (aus Terephthalsäure dargestellt) werden in 25 ml DMF gelöst, auf 120°C erwärmt und mit 4.66 ml (20 mMol) 1-Amino-3-triethoxysilyl-propan versetzt. Nach zweistündigem Rühren werden im HV das entstandene Phenol sowie DMF abgezogen und der Rückstand im HV sublimiert (Badtemp. 190°C).

C H N O Si Ber. C 61.99 H 7.01

23 31 6

(445.59)

Gef. C 61.42 H 6.76

1

H-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = 0.63 - 0.81, m 2H (Si-CH₂-CH₂)

= 1.22, t, 9H, (Si-OCH₃), J = 6.96 Hz

= 1.47 - 1.94, m, 2H

= 3.36 - 3.58, m, 2H

= 3.84, q, 6H, (Si-OCH₂-CH₃), J_{H-H} = 6.96 Hz
 = 7.02 - 8.35, m, 9H

(R,R)-{N-γ-(triethoxysilyl)-propylamido-terephthaloylpyrrolidin-3,4-diyl}-bis(diphenylphosphan) 16

0.578 g (1.30 mMol) der obigen Verbindung 15 und 0.584 g (1.33 mMol) Pyrphos 9 werden 6.5 h bei 130°C in der Schmelze gerührt. Das entstandene Phenol wird im HV bei 80-90°C abgezogen.

C	H	N	O	P	Si	Ber.	C	69.21	H	5.42	N	3.59	
45	52	2	5	2									
(780.85)							Gef.	C	69.00	H	6.26	N	3.41

2.3. Darstellung der Rhodium-Katalysatoren aus Kapitel 1.3.

Die zur Synthese der Rh-Komplexe verwendete Ausgangsverbindung $[\text{Rh}(\text{COD})_2]_4\text{BF}_4$ wurde gemäß der Methode von Schrock dargestellt (211); auch bei COD-Überschuß erhielten wir in keinem Fall die stöchiometrische Menge von 2 COD/Rh. Durch die C,H-Analysen ergab sich für die verschiedene Darstellungen ein Gehalt von 1.83 - 1.90 COD/Rh. Für die Folgereaktionen wurde dieser Mangel bei der Einwaage berücksichtigt.

[3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin]-1,5-cyclooctadien-rhodium]-tetrafluoroborat 11

574 mg (1.45 mMol) $[\text{Rh}(\text{COD})_{1.90}]_4\text{BF}_4$ werden in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf einmal mit 638 mg (1.45 mMol) 3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)-pyrrolidin 9, gelöst in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt, dabei schlägt die tiefrote Farbe des Ausgangskomplexes sofort nach orange-gelb um. Man rührt noch zwei Stunden, engt die Lösung im Vakuum zur Hälfte ein und fällt das Produkt durch Zugabe von Et₂O. Der gelbe Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Et₂O gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 1.048 g (98.03% der Theorie)

C	H	BF	NP	Rh	Ber.	C	58.64	H	5.33	N	1.89	
33	39	4	2									
(737.37)						Gef.	C	57.67	H	5.51	N	1.86
							31					

Die ³¹P-NMR-Daten sämtlicher Rhodium-Komplexe sind der Tabelle 6, S. 19 zu entnehmen.

Folgende Komplexe werden analog 11 dargestellt:

11a [1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-1,5-cyclooctadien-rhodium]-tetrafluoroborat

11b [3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)-1-(β-methoxyethoxyacetyl)pyrrolidin-1,5-cyclooctadien-rhodium]-tetrafluoroborat

11c [3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)-1-(β -methoxyethoxyethoxyethoxy-acetyl)pyrrolidin-1,5-cyclooctadien-rhodium]-tetrafluoroborat

11e [3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)-1-methylpyrrolidin-1,5-cyclooctadien-rhodium]-tetrafluoroborat

17 [1,5-Cyclooctadien- $\{$ (R,R)-P,P'- $\{$ N-(triethoxysilyl)propylamido-terephthaloylpyrrolidin-3,4-diyl $\}$ -bis(diphenylphosphan) -rhodium $\}$ -tetrafluoroborat

Analysenwerte und weitere Angaben über die so erhaltenen Komplexe finden sich in Tabelle 19.

Tabelle 19: C, H und N Analysen obiger Rh-Komplexe

Komplex	Summenformel (Molmasse)	Analysen				Ausbeuten %
		Ber. Gef.	C C	H H	N N	
<u>11a</u>	C ₄₁ H ₄₇ BF ₄ NO ₂ PRh	58.79	5.65	1.67		89.26
	(837.46)	58.55	5.67	1.53		
<u>11b</u>	C ₃₉ H ₄₆ BF ₄ NO ₂ P Rh	56.54	5.60	1.69		80.59
	(828.43) $\pm$ 0.75COD	56.37	5.63	1.78		
<u>11c</u>	C ₄₈ H ₅₅ BF ₄ NO ₂ P Rh	56.47	5.73	1.53		78.99
	(914.52) $\pm$ 0.75COD	55.16	5.33	1.53		
<u>11e</u>	C _{35.8} H _{39.2} BF ₄ NP Rh x 0.45 Et O ($\pm$ 0.85 COD)		2			
	(768.49)	58.76	5.73	1.82		
		57.91	5.52	1.79		
<u>16</u>	C ₅₂ H ₆₄ BF ₄ N ₂ O ₂ P RhSi x 2 CH Cl	2	2			
	(1155.75)	57.15	5.93	2.42		
		58.61	5.10	2.44		

Die COD-Angaben bei COD-Mangelverbindungen stimmen mit den Werten aus den ¹H-NMR-Spektren überein. Enthaltene Lösungsmittel wurden auch in diesen Mengen im Protonenspektrum nachgewiesen.

Veränderungen gegenüber der Darstellung von 11 erfolgen bei:

11a Das CH_2Cl_2 wird abgezogen, der Rückstand in MeOH aufgenommen und das Produkt mit Et_2O gefällt.

11c Fällungsmittel ist Et_2O /Pentan.

[3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)-1,1-dimethylpyrrolidin-1,5-cyclo-octadien-rhodium]bistetrafluoroborat 11f

Zu 96 mg (0.73 mMol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat, in 10 ml CH_2Cl_2 suspendiert, werden 546 mg (0.73 mMol) des Komplexes 11e gegeben und über Nacht gerührt. Durch Zugabe von 20 ml Et_2O fällt das Produkt als gelber Niederschlag aus, wird abzentrifugiert, mit Et_2O gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 571 mg (96% der Theorie)

C	H	B	F	NP	Rh	(= 0.85 COD)	Ber.	C	52.81	H	5.08	N	1.61
36.8	42.2	2	8	2			Gef.	C	52.53	H	5.26	N	1.61
(836.97)													

2.4. Darstellung der polymeren Katalysatoren

[1,5-Cyclooctadien-[(R,R)-P,P'-(N-γ-(Kieselgelsilyl)-propylamido-terephthaloylpyrrolidin-3,4-diyl)-bis-(diphenylphosphan)]-rhodium]-tetrafluoroborat 18a-f

Der Rhodium-Komplex 17 wird - falls nicht anders vermerkt - in CH_2Cl_2 gelöst und in je zwei unterschiedlichen Konzentrationen mit Kieselgel der Porengrößen 40, 60 und 100 Å über Nacht geschüttelt. Nach Abfritten des Polymeren wird dieses solange mit MeOH gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos ist. Anschließend wird im HV getrocknet. Der Grad der

Kupplung des Rhodium-Komplexes an das Kieselgel wird nach Einengen der Mutterlauge und der Waschflüssigkeiten zur Trockene und Trocknen im HV durch ¹H-NMR bestimmt. Dazu wird der Rückstand in CD Cl₂ aufgenommen und mittels Integration gegen Pivalinsäureamid als internem Standard ² ² quantitativ ermittelt. In zwei Fällen werden aus dem Kieselgel soviel anderweitige Verbindungen herausgelöst, daß diese Methode zur Bestimmung des Rh-Gehalts im Polymeren nicht angewendet werden kann - in diesen Fällen werden nur die Maximalwerte entsprechend 100%-iger Anlagerung angegeben. Die Daten zur Darstellung der Komplexe 18a-f und ihr Rhodium-Gehalt sind in Tabelle 20 aufgelistet.

Tabelle 20: Daten zu den Polymeren 18a-f

Kat.	Kieselgel	Einwaage an Edukten [g]		Anlagerung [%]	μ Mol Rh/ g Kieselgel
	[Å]	Kieselgel	Katalysator		
<u>18a</u>	40	9.482	0.189	82.5	16.6
<u>18b</u>	40	11.277	0.112	88.8	8.9
<u>18c</u>	60	9.998	0.200		max. 20.0
<u>18d*</u>	60	8.916	0.030	100	3.0
<u>18e</u>	100	10.542	0.210	86.6	17.0
<u>18f**</u>	100	16.850	0.143		max. 8.6

* Reaktion in MeOH, ** Reaktion in EtOH/CH Cl₂

[3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)-1-(polymethacryl-(DVB-vernetzt))pyrrolidin-1,5-cyclooctadien-rhodium]-tetrafluoroborat 19

0.190 g (0.26 mMol) [3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-1,5-cyclooctadien-rhodium]-tetrafluoroborat 11 werden in 10 ml CH Cl₂ gelöst zu 0.993 g (10.9 mÄquiv.) Amberlite-IRC-50-Anhydrid gegossen und nach Zusatz von 8 ml (99.3 mMol) Pyridin über Nacht geschüttelt. Es wird von

der noch schwach gefärbten Mutterlauge abgefrittet, 2x mit je 10 ml H₂O, 1x 10 ml 1n NaOH, 3x 10 ml H₂O, 1x 10 ml MeOH und 3x 5 ml Et₂O gewaschen und kurz getrocknet. Nach Überführen in ein Schlenkrohr und Zugabe von 10 ml H₂O erhitzt man 20 min auf 90°C, wäscht mehrmals mit H₂O und trocknet im HV.

Berechnung des Rh-Gehalts und der Summenformel von 19:

Amberlite IRC 50, ein Polymerisat aus Methacrylsäure A und Divinylbenzol B besitzt eine Austauschkapazität von 10.0 mÄquiv/g; daraus ergibt sich pro Formeleinheit:

10 Mol A' und 0.99 Mol B'

daraus folgt: 1g Amberlite IRC 50 = 0.91g Anhydrid

0.993 g (10.9 mÄquiv.) Anhydrid werden mit 0.120 g (0.26 mMol) Rh-Komplex umgesetzt. Das ergibt bei 100% Umsatz eine Ausbeute von:

$$0.993 + 0.120 + (0.0109 - 0.0026) \times 1.008 - 0.0026 \times 1.008 = 1.121 \text{ g}$$

$$0.26 \text{ mMol} = 1.121 \text{ g} \text{ und somit } 0.21 \text{ mMol Rh/g}$$

Summenformel: Aus 10.9 mÄquiv. Säure A' werden 0.26 mÄquiv Amid C gebildet. Daraus ergibt sich ein Restanteil von A' von:

$$(10.9 - 0.26) \times 10 / 10.9 = 9.76 \text{ Mol}$$

und der Anteil an C mit: $0.26 \times 10 / 10.9 = 0.24 \text{ Mol}$

sowie die Summenformel: $\begin{matrix} \text{A'} & \text{B'} & \text{C} \\ 9.76 & 0.99 & 0.24 \end{matrix}$

[3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)-1-(sulfonato-polystyrol)pyrrolidin-1,5-cyclooctadien-rhodium]-tetrafluoroborat 20

0.316 g (0.428 mMol) der Verbindung 11 werden in 15 ml CH₂Cl₂ gelöst und zu 1.136 g (5.4 mÄquiv.) Amberlyst 15 Anhydrid gegeben und mit 4 ml (49.6 mMol) Pyridin 3 Tage bei RT geschüttelt. Die Mutterlauge wird abpipettiert und der polymere Rh-Komplex 3x mit je 5 ml CH₂Cl₂ gewaschen. Nach viermaligem Waschen mit je 10 ml H₂O wird das Polymere

30 min mit 10 ml bei 90°C belassen, weitere 3 x mit je 50 ml H₂O gewaschen, sowie 1x mit 5 ml 1n NaOH/40 ml H₂O und nochmals 3 x mit je 10 ml H₂O. Anschließend wird die Verbindung mit MeOH und Et₂O gewaschen und im HV getrocknet.

Berechnung der Schwefelanalyse, des Rh-Gehalts und der Summenformel von 20:

Amberlyst 15, ein Polymerisat von Styrol A und am Phenyl sulfonierten Styrol B besitzt pro Gramm 4.6 mMol Austauschäquivalente, d.h. pro Gramm 0.847 g (4.6 mMol) B. Daraus ergibt sich ein Verhältnis von A : B = 1 : 3.15.

Für das Polymere ist nur die Änderung der Schwefelanalyse durch die Reaktion aussagekräftig. Im Polymeren 20 errechnet man bei 100% Umsatz folgenden Schwefelgehalt (für Amberlyst 15: Ber. S 14.75%):

$$1.136 \text{ g Amberlyst 15 Anhydrid} = 1.172 \text{ g Amberlyst 15}$$

Bei der Reaktion mit 0.312 g (0.428 mMol) Rh-Komplex ergibt sich eine Ausbeute von $1.172 + 0.312 - 0.000428 \times 18.016 = 1.476 \text{ g}$ und somit ein Schwefelgehalt von $1.172 \times 0.0046 \times 32.064 / 1.476 = 0.1171$

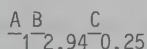
$$\text{Ber. S } 11.71$$

$$\text{Gef. S } 11.62$$

Rh-Gehalt: $0.428 \text{ mMol Rh} / 1.476 \text{ g}$ und somit 0.29 mMol Rh/g

Berechnung der Summenformel:

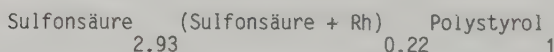
Aus 1.136 g Amberlyst 15 Anhydrid ($\approx 5.4 \text{ mÄquiv. Säure}$) werden 0.428 mMol Amid C gebildet. Im Amberlyst 15 sind pro Polystyrol-einheit A 3.15Mol Säure B enthalten. Daraus ergibt sich der Anteil von B mit $(5.4 - 0.428) \times 3.15 / 5.4 = 2.90$ sowie der Anteil von A mit $0.428 \times 3.15 / 5.4 = 0.25$ und die Summenformel



[3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)-1,1-dimethylpyrrolidinium-1,5-cyclo-octadien-rhodium]-bistetrafluoroborat, ionisch an stark sauren Ionenaustauscher gebunden 21a

0.371 g (1.71 mMol Austauschäquiv.) trockener Ionenaustauscher Amberlyst 15 werden zwecks Entfernung anhaftender Verunreinigungen in einer Fritte über Nacht in MeOH geschüttelt, sowie mehrmals mit MeOH und einmal mit H₂O gewaschen. Nach Evakuieren der Fritte und Füllen mit Argon werden innerhalb von drei Tagen 0.110 g (0.13 mMol) des Rh-Komplexes 11f in 20 ml MeOH durchgetropft (die Mutterlauge ist noch schwach gefärbt; aufgrund der Farbtiefe wird eine Anlagerung von ca 90% geschätzt) Es wird mit MeOH gewaschen und im HV getrocknet.

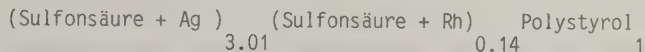
Analog den unter der Darstellung von 20 erfolgten Berechnungen wird ein Rh-Gehalt von 0.24 mMol Rh/g Katalysator bestimmt und folgende Summenformel



[3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)-1,1-dimethylpyrrolidinium-1,5-cyclo-octadien-rhodium]-bistetrafluoroborat, ionisch an stark sauren, mit Ag⁺ belegten Ionenaustauscher gebunden 21b

Durch eine mit 0.747 g (3.44 mÄquiv.) Amberlyst 15 gefüllte Fritte werden langsam 0.95 g (5.5 mMol) AgNO₃ in 20 ml H₂O getropft. Der Ionenaustauscher wird mit insgesamt 100 ml H₂O gewaschen und im HV getrocknet. Nach Füllen der Fritte mit Argon werden 0.147 g (0.172 mMol) 11f in 10 ml MeOH sehr langsam durchgetropft (die Mutterlauge ist noch gefärbt; aus der Farbtiefe wird eine Anlagerung von 90% geschätzt). Man wäscht zweimal mit MeOH und trocknet im HV.

Der Rh-Gehalt wird unter Annahme, daß vor dem Umsatz mit 11f sämtliches H^+ gegen Ag^+ ausgetauscht wurde, als 0.126 mmol/g berechnet. Folgende Summenformel wurde berechnet:



2.5. [1-tert-Butyloxycarbonyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-1,5-cyclooctadien-iridium]-tetrafluoroborat 22

489 mg (0.73 mmol) $[Ir(COD)Cl]$ werden in 15 ml EtOH suspendiert, mit 786 mg (1.45 mmol) 1-BOC-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin 10a versetzt und gerührt bis alles gelöst ist (ca 45 min). Dann gibt man 292 mg (1.49 mmol) $AgBF_4$ in 10 ml EtOH gelöst, zu und rührt bei RT eine Woche (nur so erhält man die theoretische Menge an $AgCl$). Das gebildete $AgCl$ wird abzentrifugiert und die Reaktionslösung im Vakuum auf 5 ml eingengt. Durch Zugabe von 20 ml Pentan fällt der Komplex als tiefrotes zähes Öl aus. Die Mutterlauge wird abdekantiert und das Öl mit 10 ml Et O ausgerührt. Den so erhaltenen Niederschlag zentrifugiert man ab, wäscht mit Et O und trocknet im HV.

Ausbeute: 1.165 g (86.69% der Theorie)

C	H	BF	IrNO	P	Ber.	C	53.13	H	5.11	N	1.51	
41	47	4	2	2		Gef.	C	52.39	H	5.58	N	1.53
							(926.76)					

31

P-NMR: $(CH_2Cl)_2$ AB-System, die Werte sind bereits korrigiert

$$\delta \text{ (ppm)} = 22.9, -"d", \quad J_{P-P} = 18.7 \text{ Hz}$$

$$= 23.8, "d", \quad "$$

2.6. Hydrierung von Dehydroaminosäure-Derivaten

Im allgemeinen werden die Substrate (ca 5 mMol) an Luft in ein Schlenkrohr eingewogen, mit 10-20 ml Lösungsmittel versetzt, im Wasserstrahlvakuum entgast und mit Argon gefüllt.

Die homogenen Katalysatoren werden an Luft abgewogen, die heterogenen (meist 5 μ Mol) unter Argon und unter leichtem Überblasen mit Argon in den Edelstahlautoklaven (50 bzw 80 ml) gefüllt. Anschließend gießt man die Substratlösung zu und verschließt den Autoklaven. Die in Kapitel 1.5.2.2. und 1.5.4. beschriebenen Hydrierungen werden in Präparatgläschen, die in den Autoklaven eingesetzt wurden, durchgeführt. Zur besseren Verfolgung der Druckabnahme während der Hydrierung wird das Volumen der Autoklaven durch Polyethylen-Einsätze verkleinert. Nach dreimaligem kurzen Evakuieren des Autoklaven und anschließendem Füllen mit Argon wird der Wasserstoff bis zu einem Druck von 50 bar aufgepresst und die Reaktion bei homogenen Hydrierungen durch Rühren mit einem Magnetrührer, bei heterogenen Katalysen durch Schütteln auf einer Schüttelapparatur in Gang gebracht. Nach Verbrauch der theoretischen Wasserstoffmenge wird der Autoklav entspannt und die Reaktionslösung wie folgt aufgearbeitet:

- a) Heterogene Hydrierungen: Nach Abfiltrieren des Katalysators zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab und trocknet im HV.
- b) Homogene Hydrierungen von Zimtsäureestern: Der Katalysator wird über einen Ionenaustauscher (Amberlyst 15) abgetrennt, die erhaltene farblose Lösung zur Trockene eingengt und im HV getrocknet.
- c) Homogene Hydrierungen von Dehydroaminosäuren: Die Reaktionslösung wird nach Zusatz von 1 ml 0.1n HCl zur Trockene eingengt, mit verd. Natronlauge aufgenommen und durch dreimalige Extraktion mit CH_2Cl_2 vom Katalysator befreit. Die wässrige Phase wird mit konz. HCl angesäuert und dreimal mit Essigester extrahiert. Nach Trocknen der org. Phase über

(3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-hydrochlorid)-1,5-cyclo-octadien-dichloro-ruthenium 32

371mg (1.42 mMol)[RuCl₂ COD]₂ werden in EtOH mit 740 mg (1.44 mMol) 3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin x 2H₂O versetzt und drei Tage bei RT gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Et₂O gewaschen und im HV getrocknet.

$\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{Cl}_3\text{NP}_3\text{Ru}_2\text{O}_2$ Ber. C 55.85 H 5.46 N 1.81
 (774.08) Gef. C 55.38 H 5.54 N 1.93

P-NMR (DMSO): $\delta(\text{ppm}) = 27.41$, s (in DMSO zersetzt sich der Komplex bei zweitägigem Stehen)

(3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)-1-methylpyrrolidin)-chloro-(η^5 -cyclopentadienyl)-ruthenium 33a

1.78 g (η -Cyclopentadienyl)-chloro-bis(triphenylphosphan)-ruthenium werden zusammen mit 1.245 g (2.59) 3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)-1-methylpyrrolidin x 1.5 H₂O in 45 ml Toluol zwei Stunden bei 110°C und übers Wochenende bei RT gerührt. Die geringe Menge an entstandenem Niederschlag (Metall ?) wird abgefrittet, die Lösung auf ca 20 ml im Vakuum eingeengt und mit 25 ml Hexan gefällt. Der Niederschlag wird mit Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 1.8 g (98% der Theorie)

C	H	Cl	N	P	Ru	x	C	H	Ber.	C	65.89	H	5.67	N	1.87
34	38				2		7	8							
(748.22)									Gef.	C	65.81	H	5.52	N	2.01

31
P-NMR (CDCl₂): δ (ppm) = 45.50, d, J_{P-P} = 47 Hz
= 69.18, d, "

5

(3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)-1-methylpyrrolidin)-(7 cyclopenta-
dienyl)-hydrido-ruthenium ³⁴

0.911 g (24.0 mMol) LiAlH₄ werden in 20 ml THF suspendiert und unter Eiskühlung mit 1.560 g (2.08 mMol) 33a drei Tage bei RT gerührt. Unter Eiskühlung werden 12 ml EtOH langsam zugesetzt und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit 30 ml Toluol ausgerührt, abgefrittet und mit Toluol gewaschen. Die Toluollösung wird zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand enthält noch Al-Verbindungen. Man rührt eine zweites Mal aus (mit 45 ml Et 0/20 ml THF), trennt vom Nichtgelösten ab und fällt mit viel Hexan.

²
Der Niederschlag wird im HV getrocknet.

³¹
P-NMR (THF): $\delta(\text{ppm}) = -70.44$, d, J_{P-P} = 39.4 Hz
= 77.15, d, "

¹
H-NMR (THF): $\delta(\text{ppm}) = -12.18, -12.50, -12.60, -12.95$

J_{P1-H} = 28.57 Hz, J_{P2-H} = 28.93 Hz, bzw.
J_{P1-H} = 38.09 Hz, J_{P2-H} = 38.45 Hz

2.8. Hydrierung von Ketonen

Druckhydrierungen

Die Katalysatoren (30 - 50 μMol) werden in Schlenkrohren eingewogen, mit der ca 1000-fachen Menge an Keton, sowie Isopropanol versetzt und 15 min gerührt. Anschließend wird die KOH-Lösung (ca zweimolar) in einem Verhältnis von Rh : KOH = 1 : 8 zugesetzt, was bei dem Ir-Komplex zu einem Farbumschlag nach gelb und bei den Rh-Komplexen zur Farbaufhellung führt. Man rührt 10 - 15 min. gießt die Lösung unter Argon in einen Autoklaven (50, 80 ml), evakuiert kurz und presst Wasserstoff bis zu einem Druck von 50 bar auf. Zur Reaktion wird der Ansatz bei 80°C gerührt. Zur Aufarbeitung trennt man das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum bei RT ab und destilliert den Rückstand über eine

kleine Brücke.

Nicht abgetrenntes Acetophenon wird bei der Drehwertbestimmung des 1-Phenylethanols gemäß der Korrektur von H. Brunner berücksichtigt (163).

Transfer-Hydrierungen

Man wiegt den Ir-Komplex 22 unter Argon ein, gibt Isoropropanol im Verhältnis von Isopropanol : Kat = 581 bzw 689 zu und rührt 15 min. Nach Zugabe von wässriger KOH im Verhältnis von Kat : KOH = 1 : 8 wird mit Acetophenon versetzt (Isopropanol : Acetophenon = 2.54 bzw. 2.02) und auf 80°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird 80 Stunden bzw. unter Überblasen von Argon 17.5 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion erfolgt die Aufarbeitung wie unter "Druckhydrierungen" beschrieben.

2.9. 1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-chloro-kupfer 36

99 mg (1.0 mMol) wasserfreies CuCl werden in 10 ml EtOH suspendiert, mit 560 mg (1.0 mMol) 11a in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst, versetzt und über Nacht gerührt. Da der Komplex durch Zusatz von 10 ml H₂O nicht gefällt werden kann, wird zur Trockene eingeeengt und der Rückstand zweimal mit je 10 ml Et₂O gerührt. Die Waschflüssigkeiten werden durch Zentrifugieren abgetrennt, das Produkt im HV getrocknet.

C	H	Cu	Cl	N	O	P	x	2H	O	Ber.	C	58.75	H	5.83	N	2.08	
33	35			2	2			2			Gef.	C	58.70	H	5.46	N	2.08
											(674.60)						

³¹P-NMR (CDCl₂) δ(ppm) = 4.72, sehr breites Singulett,
2 2

Halbwertsbreite ca 114 Hz

2.10. Hydrosilylierungen

Die Katalysatoren (20 - 40 μMol) werden in einem ausgeheizten Schlenkrohr in der 1000-fachen molaren Menge Acetophenon gelöst und mit Trimethoxysilan im Verhältnis von Acetophenon : Silan = 1 : 1.03 versetzt. Dabei schlägt die tiefrote Farbe des Ir-Komplexes 22 nach gelb um, die Rh-Lösungen hellen sich auf. Bei den durch Rhodium-Komplexe katalysierten Hydrosilylierungen tritt eine Gasentwicklung ein. Die Reaktionslösungen werden bei RT bzw 80°C gerührt. Der Reaktionsverlauf wird durch Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren verfolgt. Nach beendeter Reaktion werden 20 ml Aceton zugesetzt und unter Eiskühlung mit 5 ml 2n HCl hydrolysiert, zwei Stunden gerührt und mit gesättigter NaCO₃-Lösung versetzt. Die Reaktionsprodukte werden durch dreimaliges Ausrühren mit je 30 ml Et₂O vom polymeren Silan abgetrennt. Die Etherlösungen schüttelt man mit H₂O aus und trocknet sie über MgSO₄. Der Ether wird im Wasserstrahlvakuum bei RT abgezogen und der Rückstand über eine kleine Brücke destilliert.

2.11. Darstellung der Komplexe aus Kapitel 4.1

1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-dichloro-kobalt 37

478 mg (0.857 mMol) 1-tert-Butyloxycarbonyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin x 2H₂O werden in 5 ml CH₂Cl₂ gelöst zu einer Lösung von 110 mg (0.847 mMol) wasserfreiem CoCl₂ in 17 ml EtOH gegeben und 2 h gerührt. Dann engt man die Lösung im Vakuum zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in CH₂Cl₂ auf und fällt den Komplex durch Zugabe von Pentan.

C	H	Cl	Co	NO	P	x	H	O	Ber.	C	57.65	H	5.42	N	2.03	
33	35	2	2	2	2		2									
(687.42)										Gef.	C	56.08	H	5.36	N	2.03
IR (Nujol) ν Co-Cl										=	310, 322	cm ⁻¹				

1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-di-chloro-nickel 38

133 mg (1.02 mMol) wasserfreies NiCl₂ werden mit 582 mg (1.04 mMol) 1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin x H₂O 2
20 h in 10 ml EtOH gerührt. Nach Ausfällen des roten Nickel-Komplexes mit Et₂O wird der Niederschlag abzentrifugiert, mit Et₂O gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 554 mg (79% der Theorie)

C H Cl NNiO P x H O Ber. C 57.67 H 5.42 N 2.03
33 35 2 2 2 2
(687.21) Gef. C 57.72 H 5.27 N 2.06
31

P-NMR (CD Cl₂): δ(ppm) = 32.39 s (breit)
2 2 -1

IR (Nujol): ν Ni-Cl = 325, 358 cm⁻¹

1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-di-chloro-palladium 39b

325 mg (1.14 mMol) 1,5-Cyclooctadien-dichloro-palladium und 656 mg (1.14 mMol) des mit 2 Mol Wasser kristallisierten Liganden 11a werden über Nacht in 10 ml CH₂Cl₂ gerührt. Das blaßgelbe Produkt wird mit Et₂O ausgefällt, zentrifugiert, mit Et₂O gewaschen und im HV getrocknet.

C H Cl NO P Pd x 2 H O Ber. C 52.65 H 5.22 N 1.86
33 35 2 2 2 2
(752.78) Gef. C 52.70 H 5.31 N 1.86
31

P-NMR (CD Cl₂): AB-System, wobei die beiden äußeren Peaks im Rauschen liegen, δ(ppm) = 42.36, 42.76
2 2 -1

IR (Nujol): Pd-Cl ν = 288, 317 cm⁻¹

Reaktion von 39b mit AgBF₄

0.564 mMol des Komplexes 38b in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst, werden zu einer auf

-40°C gekühlten Lösung von 110 mg (0.564 mMol) AgBF_4 in 5 ml CH_2Cl_2 getropft, 10 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend 2 h bei RT gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt und die Reaktionslösung bis auf ca. 5 ml eingeeengt, das Produkt mit Et_2O gefällt.

C	H	B	Cl	F	N	P	Pd	Ber.	C	49.83	H	4.03	N	2.07	
56	54	2	2	8	2	2	2								
(1349.83)									Gef.	C	49.97	H	4.86	N	1.98

Diese Verbindung, 38b', kann auch auf direktem Weg dargestellt werden, indem man eine gekühlte CH_2Cl_2 -Lösung von 1.24 mMol AgBF_4 mit der äquimolaren Menge einer Lösung von 11a versetzt, anschließend 1.25 mMol 1,5-Cyclooctadien-dichloro-palladium zusetzt und unter Rühren auf RT kommen läßt. Das entstandene AgCl wird abgefrittet, 2x mit je 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Das Filtrat wird zusammen mit den Waschflüssigkeiten auf ca 15 ml eingeeengt und mit 15 ml Et_2O versetzt; dabei fällt das gelbe Produkt aus. Es wird abzentrifugiert, mit Et_2O gewaschen und im HV getrocknet.

Gef. C 49.45 H 4.68 N 1.95

2.12. Cross-Coupling-Reaktionen

Die Grignardverbindungen 40a,b werden nach der üblichen Methode aus sec.-Butylchlorid und -bromid in Et_2O dargestellt (231). Der Gehalt der Lösung an Grignardreagens wird vor der Verwendung durch acidimetrische Titration bestimmt (232).

Die Katalysatoren werden unter Argon in Schlenkrohre eingewogen, mit Eiswasser gekühlt und mit der Grignardlösung versetzt. Dann wird die Halogenverbindung zugetropft (im Verhältnis von Halogenverbindung : Kat. = 500 bzw 1000. Grignard : org. Halogenid = 1.03), das Kühlbad entfernt und bei RT (meist über Nacht) gerührt. An Luft wird der restliche Grignard unter Kühlung durch Zugabe von 10 ml H_2O , 1 ml 2n H_2SO_4 und 10 ml H_2O hydrolysiert. Anschließend schüttelt man 3 x mit Et_2O aus,

trocknet über MgSO_4 und zieht den Ether im Wasserstrahlvakuum ab, bzw.
destilliert den Ether bei Normaldruck ab. Der Rückstand wird über eine
kleine Brücke destilliert.

2.13. Darstellung der Komplexe aus Kapitel 5

cis-1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-(R,R)-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin- dichloro-platin 48

310 mg (0.574 mMol) des Liganden 11a werden mit einer äquimolaren Menge
an cis-Dibenzonitril-dichloro-platin 24 h bei Raumtemperatur in 15 ml
Benzol gerührt. Der entstandene weiße Komplex wird nach Zentrifugieren
mit Benzol, Et₂O und Pentan gewaschen und im HV getrocknet.

C	H	Cl	NO	P	Pt	Ber.	C	49.19	H	4.38	N	1.74	
33	35	2	2	2									
(805.57)							Gef.	C	49.56	H	4.91	N	1.73

31
P-NMR (DMSO): δ (ppm) = 19.59, J_{Pt-P} = 3626.6 Hz, J_{P-P} = 10.4 Hz
= 18.88, J_{Pt-P} = 3628.4 Hz, J_{P-P} = 10.4 Hz

cis/trans-(3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-hydrochlorid)-di- chloro-platin 49

568 mg (1.109 mMol) 3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-hydro-
chlorid x 2H₂O und 528 mg (1.18 mMol) cis-Dibenzonitril-dichloro-
platin werden in 15 ml Benzol 1.5 h bei 80 °C gerührt und anschließend
56 h bei RT. Der gelbliche Niederschlag wird abzentrifugiert, mit
Benzol gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 849 mg (98.9% der Theorie)

C	H	Cl	N	P	Pt	x 0.3	C	H	N	Ber.	C	46.77	H	3.84	N	2.35
28	28	3	2				7	5								
(772.84)							Gef.	C	47.39	H	4.79	N	2.32			

verwendete Abkürzungen

Ber	berechnet
BOC	tert.-Butyloxycarbonyl
BPPM	(2R,4S)-N-tert.-Butyloxycarbonyl-4-diphenylphosphino-2-di- phenylphosphinomethyl-pyrrolidin
c	Konzentration (g/100 ml)
COD	1,5-Cyclooctadien
cp	η^5 -Cyclopentadienyl
d	Dublett (NMR) chemische Verschiebung
Diop	2,3-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)- butan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
DVB	Divinylbenzol
EtOH	Ethanol
Gef	gefunden
h	Stunde
HV	Hochvakuum
J	Kopplungskonstante (NMR)
m	Multiplett (NMR)
M	Übergangsmetall
MeOH	Methanol
Mes	Methansulfonyl
Np	Naphthyl
Ph	Phenyl
P [~] P	Bisphosphan

PPM	(2R,4S)-4-Diphenylphosphino-2-diphenylphosphinomethyl- pyrrolidin
Pyrphos	3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin
q	Quartett (NMR)
R	organischer Rest
R*	optisch aktiver organischer Rest
(R)	Bezeichnung der absoluten Konfiguration
RT	Raumtemperatur
S	Solvens
(S)	Bezeichnung der absoluten Konfiguration
t	Triplett (NMR)
THF	Tetrahydrofuran
X	Halogen

Literaturverzeichnis

- 1) J. W. Apsimon, R. P. Seguin, Tetrahedr. 35, 2797 (1979).
- 2) J. A. Osborn, F. J. Jardine, J. F. Young, G. W. Wilkinson,
J. Chem. Soc. A 1966, 1711.
- 3) L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, Angw. Chem. 80, 1034 (1968).
- 4) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1968,
1445.
- 5) T. P. Dang, H. B. Kagan, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1971, 481.
- 6) J. D. Morrison, W. F. Masler, S. Hathaway in "Catalysis in Organic
Synthesis", P. N. Rylander, H. Greenfield (Hrsg.), Academic Press,
New York 1976, S. 203.
- 7) L. Marko, B. Heil, Catal. Rev. 8, 269 (1973).
- 8) J. D. Morrison, W. F. Masler, M. K. Neuberg, Adv. Catal. 25,
81 (1976).
- 9) B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, J. Mol. Catal.
19, 159 (1983).
- 10) V. Caplar, G. Comisso, V. Sunjic, Synthesis 1981, 85.
- 11) B. Bosnich, K. Niehalar, Adv. Chem. Ser. 196, 374 (1982).
- 12) E. J. Klabunovskii, Russ. Chem. Rev. 51, 1103 (1982).
- 13) R. B. James, Adv. Organomet. Chem. 17, 319 (1979).
- 14) J. Ojima, K. Yamamoto, M. Kumada in "Aspects of Homogenous
Catalysis", R. Ugo (Hrsg), Reidel Dordrecht (1977) Bd. 3, S. 186
- 15) H. B. Kagan, J. F. Peyronel, T. Yamagishi, Adv. Chem. Ser.
173, 50 (1979).
- 16) H. Siegel, W. Himmele, Angew. Chem. 92, 182 (1980).
- 17) M. Tanaka, Y. Watanabe, T. Mitsudo, Y. Takegami, Bull. Chem. Soc.
Jpn. 47, 1698 (1974).
- 18a) P. Pino, G. Consiglio, Adv. Chem. Ser. 132, 295 (1974).

- 18b) G. Consiglio, P. Pino in "Topics in Current Chemistry", Springer Verlag 1982, Bd. 105, S. 77.
- 19) B. Bogdanovic, Angew. Chem. 85, 1013 (1973).
- 20) M. Tamuro, J. Kochi, Synthesis 1971, 303.
- 21) H. Felkin, G. Swierczewski, Tetrahedron 31, 2735 (1975).
- 22) P. R. Auburn, P. B. Mackenzie, B. Bosnich, J. Am. Chem. Soc. 107, 2033 (1985).
- 23) D. Valentine jr., J. W. Scott, Synthesis 1978, 329.
P. Pino, G. Consiglio, Pure Appl. Chem. 55, 1781 (1984).
- 24a) H. B. Kagan, Pure Appl. Chem. 43, 401 (1975).
- 24b) H. B. Kagan in "Comprehensive Organomet. Chem.", G. Wilkinson (Hrsg), Pergamon. Oxford 1982, Bd. 8, S. 463.
- 25) J. Bourson, L. Oliveros, J. Organomet. Chem. 229, 77 (1982).
- 26) M. D. Fryzuk, B. Bosnich, J. Am. Chem. Soc. 99, 6262 (1977).
- 27) B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, O. J. Weinkauff, J. Am. Chem. Soc. 99, 5946 (1977).
- 28) R. Spogliarich, G. Zassinovich, J. Kasper, M. Graziani, J. Mol. Catal. 16, 359 (1982).
- 29) D. P. Riley, R. S. Shumate, J. Org. Chem. 45, 5187 (1980).
- 30) Tanabe Seiyaku Co., Ltd. Jpn., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59 93,090, (84 93090) in CA 101, 231044 (1984)
- 31) D. L. Allen, V. C. Gibson, M. L. H. Green, J. F. Skinner, J. Baskin P. D. Grebenik. J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1983, 895.
- 32) P. Avrion-Violet, Y. Colleuille, J. Varagnat. J. Mol. Catal. 5, 41 (1979).
- 33) H. Brunner, W. Pieronczyk, Angew. Chem. 91, 655 (1979).
- 34) O. Samuel, R. Couffignal, M. Lauer, S. Y. Zhang, H. B. Kagan, Nouv. J. Chim. 5, 15 (1981).

- 35) J. F. Peyronel, J. C. Fiaud, H. B. Kagan, J. Chem. Res. (M) 1980, 4057.
- 36) J. Ojima, T. Kogure, N. Yoda, J. Org. Chem. 45, 4728 (1980).
- 37) K. Achiwa. J. Am. Chem. Soc. 98, 8265 (1976).
- 38) E. Cesarotti, A. Chiesa, G. D'Alfonso, Tetr. Lett. 23, 2995 (1982).
- 39) M. Yatagai, M. Zama, T. Yamagishi, M. Hida, Bull. Chem. Soc. Jpn. 57, 739 (1984).
- 40) D. Lafont, D. Sinou, G. Descotes, J. Organomet. Chem. 150, C 14 (1978).
- 41) J. Bakos, B. Heil, L. Marko, J. Organomet. Chem. 253, 249 (1983).
- 42) K. Tamao, H. Yamamoto, H. Matsumoto, N. Miyake, T. Hayashi, M. Kumada, Tetr. Lett. 1977, 1389.
- 43) T. Hayashi, T. Mise, S. Mitachi, K. Yamamoto, M. Kumada, Tetr. Lett. 1976, 1133.
- 44) T. Hayashi, T. Mise, M. Kumada. Tetr. Lett. 1976, 4351.
- 45) T. Hayashi, M. Kumada in "Fundamental Research in Homogenous Catalysis". Y. Ishi. M. Tsutsui (Hrsg), Plenum Press New York 1978, Bd. 2, S. 159.
- 46) M. Fiorini. G. M. Giongo, J. Mol. Catal. 5, 303 (1979).
- 47) J. Halpern. D. P. Riley, J. J. Pluth, J. Am. Chem. Soc. 99, 8055 (1977).
- 48) W.S. Knowles. Acc. Chem. Res. 16, 106 (1983).
- 49) H. B. Kagan, N. Langelois, T. Dang, J. Organomet. Chem. 90, 353 (1975).
- 50) B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, J. Am. Chem. Soc. 99, 5946 (1977).
- 51) G. Gelbard. H. B. Kagan. Tetrahedron 32, 233 (1976).
- 52) K. König. W. S. Knowles, J. Am. Chem. Soc. 100, 7561 (1978)

- 53) J. M. Brown, D. Parker, J. Org. Chem. 47, 2722 (1982).
- 54) G. R. Steinmetz, G. L. Geoffroy, J. Am. Chem. Soc. 103, 1278 (1981).
- 55) J. Halpern, T. Okamoto, A. Zakhariev, J. Mol. Catal. 2, 65 (1976).
- 56) J. Halpern, C. S. Wong, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1973, 629.
- 57) J. Ojima, T. Kogure, N. Yoda, J. Org. Chem. 45, 4728 (1980).
- 58) A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, Inorg. Chim. Acta 37, L 477 (1979).
- 59) A. S. C. Chan, J. Halpern, J. Am. Chem. Soc. 102, 838 (1980).
- 60) J. M. Brown, P. A. Chaloner, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1980, 344.
- 61) J. M. Brown, P. A. Chaloner, J. Am. Chem. Soc. 102, 3040 (1980).
- 62) J. Halpern. Pure Appl. Chem. 55, 99 (1983), und darin zitierte Literatur.
- 63) J. M. Brown, P. A. Chaloner, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1978, 321.
- 64a) J. Ojima, T. Kogure, Chem. Lett. 1978, 1145.
- 64b) J. Ojima, T. Kogure, Chem. Lett. 1979, 641.
- 65) W. S. Knowles, B. D. Vineyard, M. J. Sabacky, B. R. Stults in "Fundamental Research in Homogenous Catalysis", M. Tsutsui (Hrsg) Plenum New York, 1979, Bd. 3, S. 537.
- 66) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, Adv. Chem. Ser. 132, 274 (1974).
- 67) J. Ojima, T. Kogure, N. Yoda, Chem. Lett. 1975, 495.
- 68) J. Ojima, T. Kogure, N. Yoda, J. Org. Chem. 45, 4728 (1980).
- 69) Y. Amrani, D. Lafont, D. Sinou, J. Mol. Catal. 32, 333 (1985)
- 70) A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Sauchi, R. Noyori, J. Am. Chem. Soc. 102, 7932 (1980).
- 71) A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, J. Am. Chem. Soc.

- 102, 5952 (1980).
- 72) D. Sinou, Tetr. Lett. 22, 2987 (1981).
- 73) D. Sinou, D. Lafont, G. Descotes, T. Dayrit, Nouv. J. Chim. 7, 291 (1983).
- 74) U. Nagel, persönliche Mitteilung.
- 75) R. P. Hughes in "Comprehensive Organometallic Chemistry", G. Wilkinson (Hrsg). Pergamon Press 1982, Bd. 5, S. 468.
- 76) M. L. Deem, J. Organomet. Chem. 267, 191 (1984).
- 77) H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag 1973, S. 172.
- 78) D. P. Riley, J. Organomet. Chem. 234, 85 (1982).
- 79) J. M. Brown, P. A. Chaloner, A. G. Kent, B. A. Murrer, P. N. Nicholson, D. Parker, P. J. Sidebottom, J. Organomet. Chem. 216, 263 (1981).
- 80) U. Nagel, Angew. Chem. 96, 425 (1984).
- 81) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, Chem. Eng. News 48, 41 (1970).
- 82) Y. Dror, J. Manassen, J. Mol. Catal. 2, 219 (1977).
- 83) F. Joo, Z. Toth, M. T. Beck, Inorg. Chim. Acta 25, L61 (1977).
- 84) A. F. Borowski, D. J. Cole Hamilton, G. Wilkinson, Nouv. J. Chim. 2, 137 (1978).
- 85a) R. T. Smith, M. C. Baird, Trans. Met. Chem. 6, 197 (1981).
- 85b) R. T. Smith, M. C. Baird, Inorg. Chim. Acta 62, 135 (1982).
- 85c) R. T. Smith, R. K. Ungar, L. S. Sanderson, M. C. Baird, Organometallics 2, 1138 (1983).
- 86a) M. E. Wilson, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 100, 2269 (1978).
- 86b) R. G. Nuzzo, D. Feitler, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 101, 3683 (1979).

- 86c) R. G. Nuzzo, S. L. Haynie, M. E. Wilson, G. M. Whitesides
J. Org. Chem. 46, 2861 (1981).
- 87) M. E. Wilson, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 100, 306 (1978).
- 88) Y. Amrani, D. Sinou, J. Mol. Catal. 24, 231 (1984).
- 89) R. Benhamza, Y. Amrani, D. Sinou, J. Organomet. Chem.
288, C37 (1985).
- 90) M. W. Vogelzang, M. J. P. Bothman, V. Panec, Faraday Discussions
of the Chemical Society 72, 33 (1981).
- 91) G. Manecke, W. Storck, Angew. Chem. 90, 691 (1978).
- 92) G. C. Bond, Discussions of the Faraday Society 41, 200 (1966).
- 93) A. L. Robinson, Science 194, 1261 (1976).
- 94) F. R. Hartley, P. N. Vezey, Adv. Organomet. Chem. 15, 189 (1977).
- 95) D. C. Bailey, S. H. Langer, Chem. Rev. 81, 109 (1981).
- 96) F. Ciardelli, G. Braco, C. Carlini, G. Sbrana, G. Valentini,
J. Mol. Catal. 14, 1 (1982).
- 97) C. U. Pittman in "Comprehensive Organometallic Chemistry",
G. Wilkinson (Hrsg), Pergamon, Oxford 1982, Bd. 8, S. 553.
- 98) Z. M. Micholska, D. E. Webster, Platinum Met. Rev. 18, 65 (1974).
- 99) Y. Chauvin, D. Commereuc, F. Dawans, Prog. Polym. Sci. 5, 95
(1977).
- 100) J. P. Collman, L. S. Hegedus, M. P. Cooke, J. R. Norton, G.
Dolcetti, D. N. Marquardt, J. Am. Chem. Soc. 94, 1789 (1972).
- 101) T. Arthur, D. R. Robertson, D. A. Tocher, T. A. Stephenson, J.
Organomet. Chem. 208, 389 (1981).
- 102) G. Strukul, M. Bonivento, M. Graziani, E. Cernia, N. Palladino,
Inorg. Chim. Acta 12, 15 (1975).
- 103a) U. Nagel, Dissertation, München 1978.
- 103b) H. Menzel, Dissertation, München 1977.

- 104) F. Joo, M. T. Beck, J. Mol. Catal. 24, 135 (1984).
- 105) M. Mazzei, W. Maroni, M. Riocci, J. Mol. Catal. 9, 381 (1980).
- 106a) W. H. Quayle, T. P. Pinnavia, Inorg. Chem. 18, 2840 (1979).
- 106b) F. Farzaneh, T. P. Pinnavia, Inorg. Chem. 22, 2216 (1983).
- 107) K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Hovell, T. E. Lester, S. McKenzie
R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, J. Organomet. Chem.
107, 393 (1976).
- 108) T. Okano, T. Kobayashi, H. Konishi, J. Kijc, Bull. Chem. Soc. Jpn.
55, 2675 (1982).
- 109) Yan-Zhu, Dian-Xun Wang, Ying-yan Jiang, J. Mol. Catal. 19, 283
(1983).
- 110) W. Dumont, J. C. Poulin, T. P. Dang, H. B. Kagan, J. Am. Chem. Soc.
95, 8295 (1973).
- 111) K. Achiwa, Chem. Lett. 1978, 905.
- 112a) N. Takaishi, H. Imai, C. A. Bertolo, J. K. Stille, J. Am. Chem.
Soc. 100, 264 (1978).
- 112b) T. Masuda, J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc. 100, 268 (1978).
- 112c) G. L. Baker, S. J. Fritschel, J. R. Stille, J. K. Stille, J. Org.
Chem. 46, 2954 (1981).
- 112d) R. Deschenaux, J. K. Stille, J. Org. Chem. 50, 2299 (1985).
- 113) R. T. Smith, R. K. Ungar, M. E. Baird, Trans. Met. Chem.
24, 135 (1984).
- 114) R. H. Crabtree, H. Felkin, G. E. Morris, J. Chem. Soc., Chem. Comm.
1976, 716.
- 115) R. H. Crabtree, H. Felkin, G. E. Morris, J. Organomet. Chem.
141, 205 (1977).
- 116) J. W. Suggs, S. D. Cox, R. H. Crabtree, J. M. Quirk, Tetr. Lett.
22, 303 (1981)

- 117) L. A. Oro, J. A. Cabeza, C. Cativiela, M. D. Diaz de Villegas, E. Melendez, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1983, 1383.
- 118) H. C. Clark, K. J. Reimer, Inorg. Chem. 14, 2133 (1975).
- 119) H. Bauer, Dissertation, München 1984, S. 67.
- 120) R. H. Crabtree, H. Felkin, T. Fillebeen-Khan, G. E. Morris, J. Organomet. Chem. 168, 183 (1979).
- 121) R. H. Crabtree, Acc. Chem. Res. 12, 331 (1979).
- 122) E. W. Abel, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 1501.
- 123) R. J. Angelici, F. Basolo, J. Am. Chem. Soc. 84, 2495 (1962).
- 124) K. Okuo, T. Tsuji, J. Am. Chem. Soc. 90, 99 (1968).
- 125) M. C. Baird, C. J. Nyma, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1968, 348.
- 126) J. Blum, E. Oppenheimer, E. D. Bergmann, J. Am. Chem. Soc. 89, 2338 (1967).
- 127) R. R. Schrock, J. A. Osborn, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1970, 567.
- 128) J. Solodar, Chemtech. 1975, 421.
- 129) L. Marko, J. Bakos in "Aspects of Homogenous Catalysis", R. Ugo (Hrsg), Reidel, Dordrecht 1981, Bd. 4, S. 145.
- 130) K. Tani, K. Suwa, S. Otsuke, Chem. Lett. 1982, 265.
- 131) G. Mestroni, A. Camus, G. Zassinovich in "Aspects of Homogenous Catalysis", R. Ugo (Hrsg). Reidel, Dordrecht 1981, Bd. 4, S. 71.
- 132) Y Hayashi, S. Komiya, T. Yamamoto, A. Yamamoto, Chem. Lett. 1984, 1363.
- 133) J. Ojima, T. Kogure, J. Organomet. Chem. 195, 239 (1980).
- 134) K. Tani, E. Tonigawa, Y. Tatsumo, S. Otsuke, J. Organomet. Chem. 279, 87 (1985).
- 135) F. Joo, E. Trocsany, J. Organomet. Chem. 231, 63 (1982).
- 136) B. Heil, S. Töros, J. Bakos, L. Marko, J. Organomet. Chem. 175, 229 (1979).

- 137) S. Tóros, B. Heil, L. Kollar, L. Marko, J. Organomet. Chem. 197, 85 (1980).
- 138a) S. Tóros, B. Heil, L. Marko, J. Organomet. Chem. 159, 401 (1978).
- 138b) S. Vostag, J. Bakos, S. Tóros, N. E. Takbach, R. B. King, B. Heil, L. Marko, J. Mol. Catal. 22, 283 (1984).
- 139a) K. Tani, T. Ise, Y. Tatsmo, T. Saito, J. Chem. Soc, Chem.Comm. 1984, 1641.
- 139b) K. Tani, E. Suwa, T. Yoshido, T. Okano, S. Otsuka, Chem. Lett. 1982, 261.
- 140) K. Yamamoto, Saeed-Ur-Rehman, Chem. Lett. 1984, 1603.
- 141) R. A. Grey, G. P. Pez, A. Wollo, J. Am. Chem. Soc. 103, 7536 (1981).
- 142) K. Okkubo, M. Seloguchi, K. Yoshinaga, Inorg. Nucl. Chem. 15, 235 (1979).
- 143) M. J. Bruce, F. S. Wong, B. W. White, J. Chem. Soc, Dalton Trans. 1981, 1398.
- 144) S. G. Davies, S. D. Moon, S. J. Simpson, J. Chem. Soc, Chem. Comm. 1983, 1278.
- 145) J. Bakos, J. Toth, B. Heil, L. Marko, J. Organomet. Chem. 279, 23 (1985).
- 146) R. A. W. Johnstone, A. H. Wilby, J. D. Entwistle, Chem. Rev. 85, 129 (1985).
- 147) G. Briegen, T. J. Nestrik, Chem. Rev. 74, 567 (1974).
- 148a) G. Zassinovich, F. Grisoni, J. Organomet. Chem. 247, C24 (1983).
- 148b) C. Masters, A. A. Kiffen, J. P. Visser, J. Am. Chem. Soc. 98, 1357 (1976).
- 148c) D. Beaupere, L. Nadjo, R. Uzan, P. Bauer, J. Mol. Catal. 18, 73 (1983).

- 149) R. Spogliarich, G. Mestroni, G. Graziani, J. Mol. Catal. 22, 309 (1984).
- 150a) M. Bianchi, U. Matteoli, P. Frediani, G. Menchi, F. Placenti, J. Organomet. Chem. 236, 375 (1982).
- 150b) K. Yoshinaga, T. Kilo, K. Okkubo, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 469 (1984).
- 150c) K. Matteoli, P. Frediani, M. Bianchi, C. Botteghi, S. Gladiali, J. Mol. Catal. 12, 265 (1981).
- 151) F. Martinelli, G. Mestroni, A. Camus, G. Zassinovich, J. Organomet. Chem. 22, 383 (1981).
- 152) R. G. Spogliarich, G. Zassinovich, G. Mestroni, M. Graziani, J. Organomet. Chem. 198, 81 (1980).
- 153) Y. Sasson, J. Blum, J. Org. Chem. 40, 1887 (1975).
- 154) H. Imai, T. Nishiguchi, K. Fukuzumi, J. Org. Chem. 39, 1622 (1974).
- 155) E. Lucevics, Z. V. Belyakova, M. G. Pomerantseva, M. G. Voronkov, in "J. Organomet. Chem. Lib. 5", Organomet. Chem. Rev.. Elsevier, Amsterdam 1977, S. 1.
- 156) G. L. Speier, Adv. Organomet. Chem. 17, 407 (1979).
- 157) J. Ojima, T. Kogure, Y. Nago, Tetr. Lett. 1973, 2475.
- 158) N. Langelois, T. P. Dang, H. B. Kagan, Tetr. Lett. 1973, 4865.
- 159) H. Brunner, H. Weber, Chem. Ber. 118, 3380 (1985).
- 160) J. Ojima in "Fundamental Research in Homogenous Catalysis, Y. Ishii, M. Tsutsui (Hrsg). Plenum, New York 1978, Bd. 2, S. 181.
- 161) B. Marniniec, J. J. Gulinski, J. Organomet. Chem. 253, 349 (1983).
- 162) K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, J. Organomet. Chem. 46, C65 (1972).
- 163) H. Brunner, B. Reiter, G. Riepl, Chem. Ber. 117, 1330 (1984).
- 164) K. Yamamoto, T. Hayashi, Y. Uramoto, R. Ito, M. Kumada, J. Organomet. Chem. 118, 331 (1976).
- 165) H. Brunner, W. Miehl, J. Organomet. Chem. 275, C17 (1984).

- 166) J. Ojima, T. Kogure, M. Kumagai, J. Org. Chem. 42, 1671 (1977).
- 167) K. W. Muir, J. A. Ibers, Inorg. Chem. 9, 440 (1970).
- 168) R. P. J. Corriu, J. J. E. Moreau, J. Organomet. Chem. 85, 19 (1975).
- 169) N. C. Payne, D. W. Stephen, Inorg. Chem. 21, 182 (1982).
- 170) R. J. P. Corriu, J. J. Moreau, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1973, 38.
- 171) H. B. Kagan, Pur Appl. Chem. 43, 401 (1975).
- 172a) G. P. Chiusoli, G. Salerno, Adv. Organomet. Chem. 17, 195 (1979).
- 172b) T. Hayashi in "Asymmetric Reactions and Processes in Chemistry", ACS-Symposium Series 185, E. L. Eliel, S. Otsuka (Hrsg) 1982, S.177
- 173) M. S. Kharash, E. K. Fields, J. Am. Chem. Soc. 63, 2316 (1941).
- 174) E. Negishi, Acc. Chem. Res. 15, 340 (1982).
- 175) N. A. Bumagin, A. N. Kasatkin, I. P. Beletskaya, Izv. Akad., Nauk., SSSR; Ser. Khim. 8, 1858 (1984), (in Cheminform 16, 8, 49 (1985).
- 176) J. Pri-Ber, P. S. Pearlman, J. K. Stille, J. Org. Chem. 48, 4629 (1983).
- 177) J. W. Labadie, D. Tueting, J. K. Stille, J. Org. Chem. 48, 4634 (1983).
- 178) M. Kosugi, Y. Shimizu, T. Mitaga, J. Organomet. Chem. 129, C36 (1977).
- 179) A. Yamamoto, A. Yanagi, Chem. Pharm. Bull. 30, 2003 (1982).
- 180) J. Schwartz, Pure Appl. Chem. 52, 733 (1980).
- 181) G. H. Posner in "An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents", Wiley, Interscience, New York (1980).
- 182) L F. Elsom, J. D. Hunt, A. McKillop, J. Organomet. Chem. Rev A 8, 135 (1972).
- 183) G. Consiglio, C. Botthegi, Helv. Chim. Acta. 56, 460 (1973).
- 184) Y. Kiso, K. Tamao, N. Miyake, K. Yamamoto, M. Kumada, Tetr. Lett. 1974, 3.
- 185) T. Hayashi, M. Fukushima, M. Kumada, Tetr. Lett. 1980, 79.

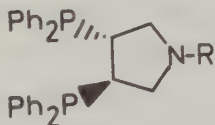
- 186) M. J. Hudson, R. S. Nyholm, M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. A 1968, 40.
- 187) K. Nakamoto in "Infrared Spectra of Organic and Coordination Compounds", Wiley, New York 1963, S. 106.
- 188) A. P. Gaughan, Jr., Zvi Dori, J. A. Ibers, Inorg. Chem. 13, 1657 (1974)
- 189) M. Kumada, Pure Appl. Chem. 52, 669 (1980).
- 190a) G. W. Parshall, J. Am. Chem. Soc. 96, 2360 (1974).
- 190b) D. G. Morrell, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. 97, 7262 (1975).
- 191) M. S. Kharashi, O. Reinmuth in "Grignard Reactions of Nonmetallic Substances", Prentice-Hall, New York 1954, Kap. 16.
- 192a) H. C. Clark, J. A. Davies, J. Organomet. Chem. 213, 503 (1981).
- 192b) G. Consiglio, P. Pino, L. I. Flowers, C. U. Pittman jr, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1983, 612.
- 193) W. C. Geary, Coord. Chem. Rev. 7, 81 (1971).
- 194) W. E. Hill, D. A. Minahan, J. G. Taylor, C. A. McAuliffe, J. Am. Chem. Soc. 104, 6001 (1982).
- 195) P. S. Pregosin, R. W. Kunz in " ³¹P and ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Studies of Transition Metal Complexes Containing Phosphorus Ligands" Springer Verlag, New York (1979).
- 196) S. O. Grim, R. L. Keiter, M. C. Farlane, Inorg. Chem. 6, 1133 (1967).
- 197) W. McFarlane, J. Chem. Soc. A 1967, 1922.
- 198) K. Nakamoto in "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3. Ausg., Wiley-Interscience, New York (1973) S. 203.
- 199) D. M. Adams in "Metal-Ligand and Related Vibrations", St. Martins, New York (1968). S. 319.
- 200) S. H. Mastin, Inorg. Chem. 13, 1003 (1974).

- 201) H. A. Brune, M. Falck, R. Hemmer, G. Schmidtberg, H. G. Alt, Chem. Ber. 117, 2791 (1984).
- 202) P. G. Jones, Gold Bull. 14, 102 (1981).
- 203) C. B. Colburn, W. E. Hill, C. A. McAuliffe, R. V. Parish, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1979, 218.
- 204) S. J. Berner-Price, M. A. Mazid, P. J. Sadler, J. Chem. Soc, Dalton Trans 1984, 969.
- 205) C. A. McAuliffe, R. V. Parish, P. D. Randall, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, 1730.
- 206) H. Schmidbaur, S. Schnatterer, K. C. Dash, Aref A. M. Aly, Z. Naturforsch. 38b, 62 (1983).
- 207) Methodicum Chemicum, J. Falbe (Hrsg), Thieme Verlag 1980, Bd 4, S. 16.
- 208) E. B. Maxted, Adv. Catal. 3, 129 (1951)
- 209a) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973.
- 209b) "Trocknen im Labor", Broschüre aus der Reihe "Reagentien" der Firma E. Merck, Düsseldorf.
- 210) J. Chatt, L. Venanzi, J. Chem. Soc 1957, 4735.
- 211) R. R. Schrock, J. A. Osborn, J. Am. Chem. Soc. 93, 3089 (1971).
- 212) R. H. Crabtree. J. Orgaomet. Chem. 135, 395 (1977).
- 213) J. Chatt, L. Venanzi. J. Chem. Soc. 1957, 3413.
- 214) L. Ramberg, Chem. Ber. 40, 2578 (1907).
- 215) F. Bonati, G. Minghetti, Gazz. Chim. Ital. 103, 373 (1973).
- 216) M. J. Bruce, Aust. J. Chem. 30, 1601 (1977).
- 217) G. Wilkinson. J. Chem. Soc. 1959, 3178.
- 218) K. Issleib. A. Tschach, Chem. Ber. 92, 1118 (1959)
- 219) A. M. Aguiar, J. Beisler, A. Mills, J. Org. Chem. 27, 1001 (1962).
- 220) D. Wittenberg. H. Gilman, J. Org. Chem. 23, 1063 (1958).
- 221) Org. Synthesis, J. Wiley, New York 1948, Bd. 2, S. 1.
- 222) A. Ellinger, C. Flammand, Chem. Ber. 40, 3029 (1907).

- 224a) B. Zerner, R. P. P. Bond, M. L. Bender, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3674 (1964).
- 224b) R. Glaser, B. Vainas, *J. Organomet. Chem.* 121, 249 (1976).
- 225) J. R. Spieß, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3717 (1948).
- 226) U. Nagai, T. Shishido, R. Chiba, M. Mitsuhashi, *Tetrahedron*, 21 1701 (1965).
- 227) R. Huisgen, C. Rüchardt, *Lieb. Ann. Chem.* 601, 21 (1956).
- 228) A. J. H. Houssa, J. Kenyon, *J. Chem. Soc.* 1930, 2260.
- 229) *Handbook of Chemistry and Physics*, R. C. Weast (Hrsg), CRC-Press 1980, C 151.
- 230) M. H. Palomaa, T. A. Siitonen, *Chem. Ber.* 63, 3117 (1930).
- 231) R. C. Huston, C. C. Langham, *J. Org. Chem.* 12, 90 (1947).
- 232) H. Gilman, E. A. Zoellner, *J. Am. Chem. Soc.* 1926, 1576.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese des neuen optisch aktiven Liganden 3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin (Pyrphos) und



einiger N-substituierter Derivate beschrieben. Mit diesen Bisphosphan-Liganden werden verschiedene Übergangsmetallkomplexe synthetisiert und auf ihre Verwendbarkeit als Katalysatoren bei asymmetrischen Synthesen wie Hydrierung, Hydrosilylierung und Cross-Coupling-Reaktionen untersucht.

Mit löslichen $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Pyrphos})] \text{BF}_4$ -Komplexen werden vor allem $\text{Z-}\alpha$ -Acetamidozimtsäure und $\text{Z-}\alpha$ -Acetamidozimtsäuremethylester in Methanol bzw. Wasser bei Drucken von 50 bar H_2 hydriert. Es werden optische Ausbeuten bis zu 99.6% bzw. 89.4% erreicht (der bisher höchste erzielte Wert bei Hydrierungen in wässrigem Medium).

Polymere, an Kieselgel bzw. makroretikuläre Ionenaustauscher-Harze gebundene Rh-Pyrphos-Komplexe werden als Katalysatoren bei heterogenen Hydrierungen eingesetzt. Mit ersteren ist es möglich, $\text{Z-}\alpha$ -Acetamidozimtsäure mit Enantiomerenüberschüssen bis zu 94.2% zu hydrieren; $\text{Z-}\alpha$ -Acetamidozimtsäuremethylester bis zu 99.5% ee, - dies sind unseres Wissens die besten optischen Ausbeuten unter Verwendung von heterogenen Komplexkatalysatoren. - Die an Ionenaustauscher kovalent bzw. ionisch gebundenen Rh-Katalysatoren erfordern lange Reaktionszeiten; die optischen Ausbeuten sind geringer.

Es wird versucht, einige tertiäre Olefine mit einem ionischen Ir-Pyrphos-

Komplex in Methylenchlorid zu hydrieren; der Katalysator ist nur in zwei Fällen aktiv.

Die Druckhydrierung von Ketonen, hauptsächlich Acetophenon, wird mit Rh-, Ir- und Ru-Pyrphos-Komplexen untersucht. Die Aktivitäten sind gering; Basenzusatz ist für eine Reaktion erforderlich. (S)-Phenylethanol entsteht mit optischen Ausbeuten von max. 14.4%. Die Transferhydrierung von Acetophenon mit Isopropanol als Wasserstoffdonor erfolgt unter Katalyse des Ir-Komplexes mit deutlich geringeren optischen Ausbeuten als mit Wasserstoff.

Als Alternative zur Druckhydrierung von Acetophenon wird die katalytische Hydrosilylierung mit anschließender saurer Hydrolyse untersucht: Ir- und Rh-Pyrphoskomplexe können als Katalysatoren eingesetzt werden. Ein $\text{Cu}(\text{Pyrphos})\text{Cl}$ -Komplex erwies sich als inaktiv und unter Katalysbedingungen instabil.

C-C-Verknüpfungsreaktionen von sec.-Butyl-Grignardverbindungen und Arylhalogeniden unter Katalyse von Ni-, Pd- und Co-Pyrphos-Komplexen werden durchgeführt und die Abhängigkeit der optischen Ausbeute vom verwendeten Halogenid untersucht.

Ein trans-koordinierter Dichloro-Pyrphos-Platin(II)-Komplex wird beschrieben.

Durch Umsetzung des Pyrphos-Hydrochlorids mit Ruthenium/Kohle unter Wasserstoffdruck kann der chirale $\text{RuClH}(\text{Pyrphos})_2$ -Komplex synthetisiert werden.

Mein Dank gilt allen Angestellten unseres Institutes, die durch ihre Arbeit zur Lösung chemischer und technischer Probleme beigetragen haben.

Frau M. Moser und Herrn K. Schönauer danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen, Frau E. Eichin, Frau T. Jontczak und Frau Dr. A. Seebald für NMR-Messungen, sowie Frau G. Hanatschek und Frau M. Maurer für IR-spektroskopische Messungen. Herrn Dr. U. Nagel und Herrn M. Steimann danke ich für die Erstellung der Röntgenstrukturanalyse; Herrn M. Steimann für die experimentelle Unterstützung.

Meinen Laborkollegen, Frau Dr. L. Olgemöller und Herrn Dr. J. Rosopulos, möchte ich vielfach für hilfreiche Diskussionen danken; bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises bedanke ich mich für ihre freundschaftliche Zusammenarbeit.

Lebenslauf

Name:	Elke Kinzel
Geburtstag:	13. Dezember 1955
Geburtsort:	München
Eltern:	Franz Kinzel Hilda Kinzel, geb. Fleischer

Ausbildung:

Sept. 1962 - Juli 1966	Volksschule Vaterstetten
Sept. 1966 - Mai 1975	math.-nat. Gymnasium Grafing
Nov. 1975	Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Feb. 1979	Diplomchemiker-Vorprüfung
Mai 1981	Diplomchemiker-Hauptprüfung
Mai 1981 - März 1982	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität München, unter Leitung von Prof. Dr. W. Beck
ab April 1982	Beginn der Doktorarbeit unter Leitung von Prof. Dr. W. Beck
seit Okt. 1982	teilzeitbeschäftigte wiss. Hilfskraft



